



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia de Alimentos

OSCAR ZALLA SAMPAIO NETO

**EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS EM COLUNA DE LEITO FIXO:
EQUILÍBRIO, CINÉTICA, MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

**VEGETABLE OILS EXTRACTION IN PACKED BED: EQUILIBRIUM, KINETICS,
MODELING AND SIMULATION**

CAMPINAS, 2018

OSCAR ZALLA SAMPAIO NETO

**EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS EM COLUNA DE LEITO FIXO:
EQUILÍBRIO, CINÉTICA, MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

**VEGETABLE OILS EXTRACTION IN PACKED BED: EQUILIBRIUM, KINETICS,
MODELING AND SIMULATION**

Tese apresentada a Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em ENGENHARIA DE ALIMENTOS.

Thesis presented to the Faculty of Food Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in FOOD ENGINEERING.

Orientador: ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES

Co-orientador: EDUARDO AUGUSTO CALDAS BATISTA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO OSCAR ZALLA SAMPAIO NETO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ANTÔNIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES

CAMPINAS, 2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2014/21252-0, 2016/10636-8; CNPq, 406856/2013-3, 305870/2014-9, 309780/2014-4; CAPES, PROEX-2952/2011
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9276-346>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

Sampaio Neto, Oscar Zalla, 1967-
Sa47e Extração de óleos vegetais em coluna de leito fixo : equilíbrio, cinética, modelagem e simulação / Oscar Zalla Sampaio Neto. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles.
Coorientador: Eduardo Augusto Caldas Batista.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Bioetanol. 2. Castanha-do-brasil. 3. Babaçu. 4. Equilíbrio líquido-líquido. 5. Extração sólido-líquido. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Batista, Eduardo Augusto Caldas. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Vegetable oils extraction in packed bed : equilibrium, kinetics, modeling and simulation

Palavras-chave em inglês:

Bioethanol

Brazil nuts

Babassu

Liquid-liquid equilibrium

Solid-liquid extraction

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Antonio José de Almeida Meirelles [Orientador]

Julian Martínez

José Vicente Hallak D'Angelo

Moyses Naves de Moraes

Vania Regina Nicoletti Telis

Data de defesa: 08-08-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Orientador
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

Prof. Dr. Julian Martínez
Membro Titular
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

Prof. Dr. José Vicente Hallak D'Angelo
Membro Titular
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Prof. Dr. Moyses Naves de Moraes
Membro Titular
Centro de Ciências Naturais – UFSCAR

Profa. Dra. Vania Regina Nicoletti Telis
Membro Titular
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP

A ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo da vida acadêmica do aluno.

Para elas, por elas, com elas,

Sou delas.....

As mulheres da minha vida

Ana, Catarina, Elis, Joyce e Luisa Tui

*“Eu quis ser sincero comigo mesmo e com os outros e imagino que percebi o que agora me parece óbvio: **Eu sou a pessoa mais importante do mundo e prefiro estar rodeado por pessoas que estejam felizes.** Em outras palavras, eu estou feliz quando convivo com pessoas felizes e por isso faço, para mim, tudo o que estiver ao meu alcance para que elas estejam felizes.*

Fala do “Seo” Nico durante o II Colóquio Internacional do

NUPSI/USP – **Construções da Felicidade**, em 2015.

À memória do Prof. Dr. Nicolau Priante Filho, amigo de alma, exemplo, inspiração. Meu pai cuiabano.

“O bem de uma integralidade de pessoas que trabalham em conjunto será tanto maior quanto menos o indivíduo exigir para si dos resultados do seu trabalho, ou seja, quanto mais ceder destes resultados a seus colaboradores e quanto mais suas necessidades forem satisfeitas não por seu trabalho, mas pelo trabalho dos demais”

Lei Social Principal – Rudolf Steiner

AGRADECIMENTOS

Escrever os agradecimentos desta Tese me possibilita reviver esse ciclo de vida, e como todo ciclo com suas pedras e flores, alegrias e tristezas, gradientes e equilíbrios, construções e desconstruções, enfim, morte para que surja uma nova vida. Dessa forma, faço os agradecimentos em ordem cronológica para deixar esse registro da minha biografia.

A opção por vir fazer o doutorado na FEA/Unicamp foi resultado de três grandes impulsos, nos campos familiares e profissionais.

O impulso familiar foi dado por Catarina e Luisa Tui, filhas grandes que moravam em Campinas. Morar em Campinas me possibilitaria estar presente no dia a dia delas, no momento que caminhavam para a vida adulta, as portas da Universidade.

Tonzé e Edu, muito mais que orientadores, amigos de longa data e portos seguros onde poderia ancorar meu barquinho para recarrega-lo do mundo científico, e nas palavras do Tonzé: “nosso desafio é mostrar que podemos desenvolver boa ciência e tecnologia aplicada a negócios sociais, como as cooperativas que você trabalha no Mato Grosso”.

Nicolau me trouxe de volta para vida acadêmica através da Cooperativa Coorimbatá e seus projetos de pesquisa e extensão na UFMT. A água de coco que ele ficou me devendo da aposta da Tese concluída, vamos tomar juntos em outros ciclos da grande vida.

Aos colegas do curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFMT que me apoiaram para a saída e me substituíram durante a minha ausência.

A todos os membros do laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) do DEA/FEA/UNICAMP, pela partilha diária dos desafios da ciência experimental, da possibilidade de interlocução e troca de conhecimentos, sugestões e experiências que foram muito além das bancadas, dos equipamentos e das metodologias.

Marcão, Cícera, Patrícia, Camila, Priscila, Izaías, Ari, Zildene, Fred e Reinaldo em nome de todos os técnicos e servidores da FEA, em especial do DEA, que das mais diferentes formas deram suporte fundamental na labuta do dia a dia.

Prof. Julian e Profa. Christianne pelas valiosas contribuições apresentadas nos exames de qualificação.

Ao Neto, que conheci durante a disciplina Métodos Matemáticos Aplicados a Engenharia de Alimentos e onde se iniciou a construção do Capítulo 5 desta Tese. Pela sua inteligência, capacidade criativa e comprometimento na busca de soluções. Sua amizade, apoio e participação foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca de defesa da Tese que com suas sugestões e críticas possibilitaram a transformação necessária ao trabalho.

De maneira muito especial a minha amada esposa Joyce, encontro marcado, a quem conheci durante essa jornada. Pelo amor, pela alegria, pela clareza, cumplicidade, paixão, respeito e pela firmeza em nossos propósitos.

Ana e Elis, serezinhas de luz que a vida nos trouxe, chegaram aos 45 minutos do segundo tempo, para trazer a energia necessária do sprint final desse ciclo e a vitalidade do novo que se abre.

A partir das pessoas e depois delas, por ordem de importância, posso agradecer as instituições.

A COORIMBATÁ, COOPAVAM e COPPALJ, cooperativas que baseadas nos princípios da economia solidária buscam alternativas para um novo modelo de desenvolvimento e inclusão social, agradeço pelo exemplo e pelo suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

A Faculdade de Nutrição, em nome da Universidade Federal de Mato Grosso, que possibilitou o meu afastamento para melhor dedicação ao desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao CNPq (processos nº 406856/2013-3, 305870/2014-9 e 309780/2014-4) e a FAPESP (processos nº 2014/21252-0 e 2016/10636-8) pelo suporte financeiro.

E por fim, retorno ao início de tudo, agradecendo a minha família por sempre estarem presentes na minha história. Meus pais Oscar e Marilena, meus irmãos Fernanda e Felipe e minha cunhada Mainha, meus sobrinhos Kako, Clara, Cica, Gael e Tito. Valmir e Marta, sogro e sogra, em nome dos quais agradeço a toda a família a qual me agreguei.

RESUMO

Os óleos vegetais extraídos de produtos florestais não madeireiros, principalmente os de castanha-do-brasil e do babaçu, apresentam grande potencial como indutores da cadeia produtiva da sociobiodiversidade brasileira. Esta tese busca contribuir para o desenvolvimento de um equipamento multiuso para a extração de óleos vegetais da biodiversidade, o qual utiliza o etanol como solvente. A escolha pelo processo de extração, a partir do uso do etanol como solvente, se orienta pelos princípios da bioeconomia, que prioriza o uso de produtos renováveis em substituição aos de origem fóssil, contribuindo para redução dos gases do efeito estufa. Para o desenvolvimento do processo de extração esta tese foi estruturada em dois componentes: a) análise de dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas óleo-etanol-água e do equilíbrio sólido-líquido dos sistemas farinha semidesengordurada-etanol; b) modelagem matemática e simulação da extração por solvente de óleos vegetais em coluna de leito fixo. A determinação de dados experimentais, para o equilíbrio líquido-líquido, teve como objetivo avaliar a influência da água e da temperatura na solubilidade mútua entre os óleos e o etanol. Os dados obtidos foram adequadamente descritos pelo modelo NRTL com parâmetros dependentes da temperatura, os quais demonstraram que acréscimos na temperatura e a diminuição do teor de água resultam no aumento da solubilidade mútua. Para os sistemas sólido-líquido constituídos por farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil ou babaçu e etanol anidro foram determinados os coeficientes de partição, a retenção e a identificação de adsorção preferencial. Esses dados auxiliaram na avaliação dos fatores que controlam a extração sólido-líquido. Os resultados de equilíbrio nos dois sistemas apresentaram comportamentos distintos, dos quais se destacam a maior retenção da farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil e a maior adsorção preferencial da farinha semidesengordurada do babaçu. O novo modelo matemático desenvolvido, com um único parâmetro de ajuste, considera a existência de três resistências à transferência de massa: na matriz sólida das partículas, nos poros interparticulares e nos poros do leito. O modelo descreve as etapas de enchimento e de extração em leito fixo, o qual foi validado com dados experimentais para partículas porosas e não porosas. A comparação dos dados experimentais e os modelados resultou em um desvio médio de 8,84 %, o que demonstrou a boa precisão da modelagem. A modelagem matemática elaborada e a análise dos dados experimentais corroboram para o desenvolvimento de um equipamento multiuso para extração de óleos vegetais com o uso de etanol, que tem por base a coluna empacotada.

Palavras-chave: Bioetanol, Castanha-do-brasil, Babaçu, Equilíbrio líquido-líquido, Extração

sólido-líquido.

ABSTRACT

The vegetable oils extracted from no timber forest products, as Brazil nut and Babassu, demonstrate high potential to drive expansion the of the Brazilian biodiversity supply chain. This thesis aims to contribute in the development of a multiuse equipment for biodiversity vegetable oils extraction, which use ethanol as solvent. The process extraction choice from ethanol is oriented by the bioeconomic principles, which prioritize renewable products in substitution of fossil ones, contributing for the climate mitigation, as GHG reduction emissions. To development of the extraction process, this thesis was structured in two components: a) experimental data analysis of liquid-liquid equilibrium of the oil-ethanol-water system and the solid-liquid equilibrium of the semi-defatted marc; b) mathematic modelling and extraction simulation by vegetable oil solvents in packed bed. The experimental data collection for liquid-liquid equilibrium evaluated the water influence and temperature in the mutual solubility between oils and ethanol. The obtained data were properly described by NRTL model with dependent temperature's parameter, which demonstrated that the increases on temperature and reduction on water content resulted in the increase of mutual solubility. For the solid-liquid systems composed from semi-defatted Brazil nut or semi-defatted babassu and anhydrous ethanol were defined the distribution coefficients, the retention index and the preferential retention. Those data supported the evaluation of the factors that control the solid-liquid extraction. The equilibrium results in both systems demonstrated distinct behavior, which stand out the highest retention index for the semi-defatted Brazil nut marc and the highest preferential retention for the semi-defatted babassu nut. The new developed mathematic model, with a single adjustment parameter, consider three resistance to mass transference: in the solid matrix, in the particle porosity or micropores and the bed porosity. The model describes the filling and extraction steps in the packed column, which was validated with experimental data for porous or no porous particles. The numerical results were compared with data obtained from the experimental extraction, presenting good agreement with an average deviation of 8,84 %. The proposed mathematical model and experimental data analysis corroborate for the multiuse equipment development which is based on the packed column.

Keywords: Bioethanol; Brazil nuts; Babassu; Liquid-liquid equilibrium; Solid-liquid extraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 2	
Figura 2.1. Produção brasileira de castanha-do-brasil e mercado exterior	44
Figura 2.2. Produção brasileira de babaçu e mercado exterior de óleo de babaçu	48
Figura 2.3. Fruto do babaçu	48
Capítulo 3	
Figure 3.1. Outline of particle	79
Figure 3.2. Particle size distribution of marcs; defatted Brazil nuts marc (— — —); semi defatted Brazil nuts marc (.).	83
Figure 3.3. Liquid-liquid equilibrium e NRTL model.	85
Figure 3.4. Liquid-liquid equilibrium: A- 323.15 K; B- 333.15 K; C- 343.15 K.	85
Figure 3.5. Liquid-Liquid equilibrium for system composed of Brazil nut oil (1) + ethanol (2) + water (3) calculated by NRTL model; x_c , calculate critical solution temperature; $w_3^{OC} = 0.0008$ (—); 0.0050 (.....); 0.0100 (-----); 0.0150 (- - - -); 0.0200 (- . - . - .); 0.0300 (— — —); 0.0400 (- · - · - ·).	86
Figure 3.6. Variation of critical solution temperature with ethanol composition.	86
Figure 3.7. Influence of temperature and water content in solubility of Brazil nut oil.	87
Figure 3.8. Equilibrium extraction yield e oil.	90
Figure 3.9. Equilibrium concentration in the solid (marc) and liquid (stagnant) phases for oil dry basis.	90
Figure 3.10. Equilibrium constant of solid-liquid oil extraction.	91
Capítulo 4	
Figura 4.1. Equilíbrio líquido-líquido – binodais calculadas pelo modelo NRTL	108
Figura 4.2. Equilíbrio Líquido-líquido: A 25°C ; B 35°C ; C 45°C ; ■ pontos experimentais; --- binodal calculada, linhas de amarração calculadas	109
Figura 4.3. Comportamento do óleo nos experimentos de equilíbrio sólido-líquido em diferentes temperaturas: ▲ 25°C, ■ 35°C e ◆ 45°C	111
Figura 4.4. Comportamento da água nos experimentos de equilíbrio sólido-líquido em diferentes temperaturas: ▲ 25°C, ■ 35°C e ◆ 45°C	111
Capítulo 5	
Figura 5.1. Esquema representativo do leito fixo com as suas regiões e destaque da partícula sólida e os caminhos de transferência de massa.	125
Figura 5.2. Representação da etapa de enchimento com destaque para a frente de enchimento.	130
Figura 5.3. Diferentes ajustes para o sistema 3: A- ajuste sem etapa de enchimento; B- ajuste com um único parâmetro ($k_s^{ench} = k_s^{extr}$) ; C- ajuste com dois parâmetros ($k_s^{ench} \neq k_s^{extr}$).	142
Figura 5.4. Diferentes ajustes para o sistema 4: A- ajuste sem etapa de enchimento; B- ajuste utilizando modelo para a etapa de enchimento com um único parâmetro ($k_s^{ench} = k_s^{extr}$); C- ajuste utilizando modelo para a etapa de enchimento com dois parâmetros de ajuste ($k_s^{ench} \neq k_s^{extr}$).	143
Figura 5.5. Perfis de concentração nas regiões sólida (N) e <i>bulk</i> (C) no final da etapa de enchimento das extrações. A numeração dos gráficos refere-se aos sistemas de 1 a 9.	145
Figura 5.6. Perfil de concentração nas regiões sólido, <i>bulk</i> e poro durante a etapa de enchimento em diferentes posições do leito; — topo; — 2L/5; — 4L/5 para todos os sistemas estudados.	146

Figura 5.7. Perfis de concentração da região bulk dos volumes de controle da frente de enchimento e subsequente a ela.	147
Figura 5.8. Gráficos da massa extraída acumulada para os sistemas de 1 a 9: (o o o) experimental, (...) modelado, (---) massa total de óleo disponível.	152
Figura 5.9. Esquema representativo do arranjo operacional com recirculação de miscela utilizado nas simulações.	154
Figura 5.10. Simulações para extração do sistema castanha-do-brasil e etanol a 70°C com diferentes taxas de recirculação – perfis de concentração da miscela acumulada no tanque de recepção	155
Figura 5.11. Simulações para extração do sistema castanha-do-brasil e etanol a 70°C com diferentes taxas de recirculação – rendimento de extração	156
Capítulo 6	
Figura 6.1. Diferença de comportamentos de rendimento de extração de óleo: A-sistemas farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil – etanol; B –sistemas farinha semidesengordurada de babaçu – etanol.	167
Apêndice 1	
Figura A1.1. Esquema representativo do leito fixo com as suas regiões e destaque da partícula sólida e dos caminhos de transferência de massa.	204
Apêndice 2	
Figura A2.1. Representação da malha numérica discretizada antes de seu preenchimento iterativo.	212
Figura A2.2. Preenchimento da malha discretizada com as condições iniciais.	213
Figura A2.3. Preenchimento de N_1^{*0} .	213
Figura A2.4. Preenchimento da frente de enchimento na posição 1.	214
Figura A2.5. Preenchimento de N_1^{*1} e N_2^{*1} .	214
Figura A2.6. Preenchimento posição 1, passo no tempo 2.	215
Figura A2.7. Preenchimento da frente de enchimento na posição 2.	216
Figura A2.8. Preenchimento de N_1^{*2} ; N_2^{*2} e N_3^{*2} .	216
Apêndice 3	
Figura A3.1. Correlações empíricas e coeficientes de correlação (R^2) para determinação da densidade de misturas etanol-óleo de castanha-do-brasil a 50, 60 e 70 °C.	218

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2	
Tabela 2.1. Estimativa de produção mundial de óleos vegetais, 2017-2018.	36
Tabela 2.2. Quantidades exportadas de óleo de babaçu (ton.).	48
Tabela 2.3. Percentual das partes do fruto do babaçu.	49
Tabela 2.4. Composição (% em massa) do óleo de polpa de buriti em termos de insaturações.	50
Tabela 2.5. Percentual das partes do fruto do buriti.	51
Tabela 2.6. Composição centesimal das partes do fruto do buriti.	51
Tabela 2.7. Produção extrativista de outras oleaginosas da biodiversidade (ton.).	51
Capítulo 3	
Table 3.1. Fatty Acid Composition of Brazil nut oil.	82
Table 3.2. Probable triacylglycerol composition of Brazil nut oil.	82
Table 3.3. Mean diameter $D_{4,3}$ and $D_{3,2}$ of semi-defatted and defatted marcs.	83
Table 3.4. Liquid-Liquid Equilibrium data for the systems containing Brazil nut oil (1) + anhydrous ethanol (2) + water (3) at different temperatures.	84
Table 3.5. NRTL binary interaction parameters with temperature-dependent.	84
Table 3.6. Average Deviations in phase compositions with NRTL model.	84
Table 3.7. Analysis of variance (ANOVA).	88
Table 3.8. Solid-liquid equilibrium data for the systems containing semi-defatted Brazil nut marc (1) + anhydrous ethanol (2) at different temperatures.	89
Table 3.9. Correlation coefficient (R^2) and equilibrium constant $\partial N / \partial C_p$ - Fig.9.	91
Capítulo 4	
Tabela 4.1. Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu (em fração mássica).	106
Tabela 4.2. Composição provável em triacilgliceróis do óleo de babaçu desacidificado.	106
Tabela 4.3. Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas constituídos de óleo de babaçu desacidificado (1), etanol anidro (2) e água a diferentes temperaturas.	107
Tabela 4.4. Parâmetros NRTL de interação binária com dependência da temperatura.	108
Tabela 4.5. Desvios médios e global entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases.	108
Tabela 4.6. Valores médios e desvios padrão (DP) das frações mássicas do óleo (w1) e do etanol (w2) no extrato e do rendimento da extração de óleo.	109
Tabela 4.7. Dados de equilíbrio sólido-líquido para sistemas farinha semidesengordurada de babaçu e etanol anidro a diferentes temperaturas.	110
Tabela 4.8. Dados comparativos de experimentos líquido-líquido e sólido-líquido com concentrações semelhantes de água.	112
Tabela 4.9. Experimentos complementares para determinação do índice de retenção e do coeficiente de partição do óleo.	112
Capítulo 5	
Tabela 5.1. Nomenclatura.	126
Tabela 5.2. Parâmetros determinados experimentalmente e utilizadas na simulação matemática.	139
Tabela 5.3. Parâmetros e coeficientes de correlação das regressões empíricas para determinação da densidade e viscosidade das mistelas.	139
Tabela 5.4. Dados operacionais e parâmetro numéricos requeridos para as simulações computacionais dos sistemas castanha-do-brasil e etanol.	139

Tabela 5.5. Parâmetros utilizadas nas simulações computacionais dos sistemas soja e hexano.	140
Tabela 5.6. Coeficientes de transferência de massa calculados para a região sólido, desvio relativo médio e erro no balanço de massa para diferentes formas de modelagem para os dados experimentais Extração 3.	143
Tabela 5.7. Coeficientes de transferência de massa calculados para a região sólido, desvio relativo médio e erro no balanço de massa para diferentes formas de modelagem para os dados experimentais Modelagem 4.	143
Tabela 5.8. Números adimensionais, coeficientes de transferência de massa e desvios (Δ).	148
Tabela 5.9. Extrações em coluna de leito fixo com recirculação de miscela: farinha semidesengordurada de castanha do Brasil – etanol anidro à 70°C.	149
Tabela 5.10. Concentração de miscela, rendimento de extração e tempo de residência da miscela no interior do leito para simulações com diferentes taxas de recirculação e 450 s de tempo de processo.	149
Capítulo 6	
Tabela 6.1. Comparação entre óleos e farinhas de castanha-do-brasil e Babaçu.	165
Tabela 6.2. Miscelas com os maiores teores de óleo obtidas nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido.	166
Tabela 6.3. Equilíbrio sólido-líquido farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil – etanol anidro.	168
Tabela 6.4. Equilíbrio sólido-líquido farinha semidesengordurada de babaçu – etanol anidro.	168
Tabela 6.5. Extração em coluna com recirculação de miscela: farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil e etanol anidro.	170
Tabela 6.6. Extração em coluna com recirculação de miscela: farinha de babaçu e etanol anidro.	170
Tabela 6.7. Difusividades de óleo em extração por solvente com diferentes solventes.	173
Apêndice 3	
Tabela A3.1. Dados experimentais: composição mistura etanol-óleo de castanha-do-brasil e as respectivas densidades	218
Tabela A3.2. Dados experimentais: composição mistura etanol-óleo de castanha-do-brasil e as respectivas viscosidades.	219
Apêndice 4	
Tabela A4.1. Dados experimentais e calculados para extração em coluna de leito fixo do sistema castanha-do-brasil e etanol a 50 °C.	221
Tabela A4.2. Dados experimentais e calculados para extração em coluna de leito fixo do sistema castanha-do-brasil e etanol a 60 °C.	222
Tabela A4.3. Dados experimentais e calculados para extração em coluna de leito fixo do sistema castanha-do-brasil e etanol a 70 °C.	224

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE.....	20
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	21
1.2. JUSTIFICATIVA	25
1.3. OBJETIVOS	28
1.4. ESTRUTURA DA TESE.....	28
1.5. REFERÊNCIAS.....	30
CAPÍTULO 2. ÓLEOS DA BIODIVERSIDADE BRASILEIRA COMO INDUTORES DE SUSTENTABILIDADE SOCIAL, AMBIENTAL E ECÔNOMICA	33
RESUMO	34
ABSTRAT	34
2.1. INTRODUÇÃO	35
2.2. OS MODELOS “SOJA/BRASIL” E “AZEITE DE OLIVA/UE”	36
2.3. O MERCADO DOS ÓLEOS DA BIODIVERSIDADE BRASILEIRA.....	40
2.4. POLÍTICAS PÚBLICAS DE APOIO À ORGANIZAÇÃO DA CADEIA DE PRODUTOS DA SOCIOBIODIVERSIDADE.	42
2.5. CARACTERÍSTICAS MERCADOLÓGICAS E NUTRICIONAIS DAS PRINCIPAIS MATÉRIAS PRIMAS DOS ÓLEOS DA BIODIVERSIDADE BRASILEIRA.....	44
a. Castanha-do-brasil (<i>Bertholletia excelsa</i>)	44
b. Babaçu (<i>Orbignya phalerata</i> ou <i>Attalea speciosa</i>)	47
c. Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>)	49
d. Outras oleaginosas.....	51
2.6. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS: características e inovações tecnológicas	52
a. Extração de óleos vegetais por processos mecânicos.....	52
b. Extração de óleos vegetais por solvente.....	53
2.7. OLHANDO ALÉM: DESAFIOS, OPORTUNIDADES E EXEMPLOS	55
2.8. PROPOSIÇÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DA CADEIA PRODUTIVA DA BIODIVERSIDADE BRASILEIRA A PARTIR DE SEUS ÓLEOS VEGETAIS ...	60
2.9. AGRADECIMENTOS	61
2.10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
CAPÍTULO 3. THE EMPLOYMENT OF ETHANOL AS SOLVENT TO EXTRACT BRAZIL NUT OIL.....	73
Abstract	74

3.1.	Introduction.....	74
3.2.	Material	76
3.3.	Methods	77
3.3.1.	Analytical Methods	77
3.3.2.	Experimental Methods	78
3.3.3.	Thermodynamic Modeling.....	80
3.4.	Results	81
3.4.1.	Brazil nut oil characterization	81
3.4.2.	Brazil nut marc characterization	82
3.4.3.	Liquid-liquid equilibrium.....	83
3.4.4.	Solid-liquid equilibrium	88
3.5.	Conclusions.....	91
3.6.	Acknowledgment	92
3.7.	Literature Cited	92
CAPÍTULO 4. EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA TORTA SEMIDSENGORDURADA DE BABAÇU COM ETANOL: EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO EM UM ÚNICO ESTÁGIO.....		97
	RESUMO	98
	ABSTRACT	99
4.1.	INTRODUÇÃO	99
4.2.	MATERIAL.....	100
4.3.	MÉTODOS	101
4.3.1.	Analíticos	101
4.3.2.	Experimentais.....	102
4.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
4.4.1.	Caracterização do óleo de babaçu desacidificado	105
4.4.2.	Caracterização da torta semidesengordurada de babaçu	107
4.4.3.	Equilíbrio líquido-líquido.....	107
4.4.4.	Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido	108
4.4.5.	Equilíbrio sólido-líquido	109
4.5.	CONCLUSÕES	113
4.6.	AGRADECIMENTOS	113
4.7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	113

CAPÍTULO 5. MODELAGEM, SIMULAÇÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE ÓLEOS VEGETAIS EM LEITO FIXO	118
RESUMO	119
ABSTRACT	120
5.1. INTRODUÇÃO	121
5.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO NO EXTRATOR	124
5.3. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA	128
5.3.1. Equações de conservação do balanço de massa para as três regiões da coluna	128
5.3.2. Etapa de enchimento	129
5.3.3. Etapa de descarga	133
5.3.4. Condições inicial e de contorno	133
5.3.5. Coeficientes de transferência de massa e propriedades físicas	134
5.4. RESOLUÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS	135
5.5. MATERIAL	137
5.6. MÉTODOS	137
5.6.1. Métodos analíticos	137
5.6.2. Métodos experimentais	137
5.7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	138
5.7.1. Parâmetros e propriedades físicas utilizadas na simulação numérica	138
5.8. CONCLUSÕES	157
5.9. AGRADECIMENTOS	158
5.10. BIBLIOGRAFIA	158
CAPÍTULO 6. DISCUSSÃO GERAL	163
6.1. DISCUSSÃO GERAL	164
6.2. REFERÊNCIAS	174
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	177
7.1. DISCUSSÃO GERAL	178
7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	179
REFERÊNCIAS	180
APÊNDICE 1. DETALHAMENTO DA MODELAGEM MATEMÁTICA.	202
APÊNDICE 2. PREENCHIMENTO DA MALHA DISCRETIZADA.	211

APÊNDICE 3. DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E VISCOSIDADE PARA A MISTURA ETANOL ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL A 50, 60 E 70°C.....	217
A3.1. Dados experimentais para determinação de correlação empírica da densidade para a mistura etanol-óleo de castanha-do-brasil.	218
A3.2. Dados experimentais para determinação de correlação empírica da viscosidade para a mistura etanol-óleo de castanha-do-brasil.	219
APÊNDICE 4. DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PARA EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO PARA O SISTEMA CASTANHA-DO-BRASIL E ETANOL A 50, 60 E 70 °C.	220
Memorial do Período de Doutorado	225
ANEXOS.....	227
Permissão para uso do artigo correspondente ao capítulo 3	228

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

A 21ª Conferência do Clima (COP 21), realizada em dezembro de 2015 na cidade de Paris, produziu um acordo global assinado por 195 nações que estabeleceu medidas para limitar o aquecimento global, com forte impacto sobre a utilização de combustíveis fósseis e com a sugestão de desenvolver uma bioeconomia que possibilite substituir produtos derivados de petróleo por produtos biorenováveis. O Brasil tem tido papel de destaque nesse debate, apresentando metas ousadas, tanto para alteração de sua matriz energética quanto para a redução de emissão de gases de efeito estufa, com impacto adicional no uso do solo e na recuperação de florestas nativas. Nesta nova realidade apresenta-se como grande oportunidade o desenvolvimento de produtos sustentáveis com alto valor agregado, tendo como matérias-primas os produtos florestais não madeireiros. Esta tese procura contribuir no desenvolvimento tecnológico e científico de processo para a extração de óleos vegetais da biodiversidade brasileira, como os óleos de castanha-do-brasil e o de babaçu, e empregar etanol como solvente alternativo para esse processo.

Mesmo com o escopo centrado nessa contribuição tecnológica e científica acredita-se que também é muito importante contextualizar quais são os motivadores do escopo deste trabalho e em qual realidade ele está inserido. Pretende-se com esta contextualização associar o presente trabalho a conceitos como os de inovação e tecnologia sociais apresentados por Dagnino, Brandão e Novaes (2004). Para os autores a inovação social ocorre quando o conhecimento tem por objetivo o aumento da efetividade de processos, serviços e produtos relacionados à satisfação de necessidades sociais e as tecnologias sociais devem ser vistas como um processo de inovação a ser levado a cabo, coletiva e participativamente, pelos atores interessados na construção daquele cenário desejável.

Essa contextualização engloba tanto políticas públicas que criam caminhos para a inovação social quanto iniciativas que consolidam esses caminhos.

Assim, tratando-se do estudo da extração dos óleos de castanha-do-brasil e de babaçu, produtos da biodiversidade brasileira, vale salientar a Política Nacional de Biodiversidade (Brasil, 2002a) que se estrutura em sete componentes temáticos: conhecimento da biodiversidade; conservação da biodiversidade; uso sustentável dos componentes da biodiversidade; monitoramento, avaliação, prevenção e mitigação dos impactos sobre a biodiversidade; acesso aos recursos genéticos e aos conhecimentos tradicionais da biodiversidade e repartição dos benefícios; educação, sensibilização pública, informação e divulgação sobre a biodiversidade; fortalecimento jurídico e institucional para a gestão da

biodiversidade. No seu item 10.3.8, esta lei destaca o apoio a estudos que promovam a utilização sustentável da biodiversidade em benefício de povos indígenas, quilombolas e outras comunidades locais, assegurando sua participação direta. Com esta estrutura, a legislação cria condições jurídicas para o desenvolvimento de políticas públicas que possibilitem a integração entre a pesquisa, a inovação tecnológica e a geração de renda para as populações que vivem em áreas que preservam a biodiversidade.

Como exemplos de iniciativas que buscam a implementação de políticas públicas que valorizam os recursos da biodiversidade brasileira e sua utilização econômica, pode-se citar o Programa Brasileiro de Ecologia Molecular para uso Sustentável da Biodiversidade Amazônica – PROBEM (Brasil, 2002b), que apresenta em seus objetivos o incentivo à exploração econômica da biodiversidade da Amazônia brasileira de modo sustentável, observadas as diretrizes da Convenção da Diversidade Biológica, e a promoção da inserção das populações tradicionais da Amazônia Legal brasileira no processo produtivo e na bioprospecção. Neste contexto vale mencionar o Centro de Biotecnologia da Amazônia – CBA, sediado em Manaus, que desenvolve pesquisas básicas e aplicadas cujos resultados são transferidos para as empresas privadas, visando a elaboração de produtos oriundos da biodiversidade, ou ainda, o Centro de Pesquisas do Pantanal – CPP, sediado em Cuiabá, que implantou a “Rede Pantaneira de Bioprospecção”, incentivando projetos para o desenvolvimento de bioinseticidas e fitoterápicos a serem obtidos a partir da flora pantaneira. Pela sua própria natureza e complexidade, a manutenção e utilização da biodiversidade demanda esforços interdisciplinares, intersetoriais e de diferentes escalas organizacionais. A falta de articulação faz com que iniciativas de importância estratégica não consigam apresentar os resultados esperados por falta de arranjos políticos-institucionais adequados.

O desenvolvimento local e a adequada utilização dos recursos naturais, que considera a sustentabilidade ecossistêmica da biodiversidade, dependem ainda de outros fatores, que vão além da necessária articulação, da criação de políticas públicas e do desenvolvimento de tecnologias apropriadas ou sociais. Ampliando essa visão, Diegues *et al.* (1999) definem a biodiversidade não como apenas pertencente ao mundo natural, mas também como uma construção sociocultural, tendo as espécies que constituem um ecossistema como objetos de conhecimento, de domesticação, de uso, de caracterização de sociedades e culturas tradicionais e de mercadorias nas sociedades modernas. Neste último aspecto, Clement *et al.* (2005) realizaram estudo com foco em palmeiras nativas da Amazônia e de outras regiões tropicais do Brasil, para avaliar os resultados mercadológicos de atividades de pesquisa e desenvolvimento (P&D), apontando em suas conclusões que para o desenvolvimento de um

novo produto é necessário que as instituições envolvidas garantam a continuidade de suas ações por uma, duas ou três décadas.

Na perspectiva de criar uma articulação institucional com vínculos duradouros e efetivos entre a academia, os setores públicos e privados para solução de problemas sociais, industriais e organizacionais, que possibilite a implementação de políticas públicas e o desenvolvimento de tecnologias sociais, Sampaio Neto, Priante e Priante Filho (2012) e Arakaki *et al.* (2012) apresentaram as tecnologias sociais “Pesquisador Cooperado” e o “Sistema Integrado de Inovação Tecnológica e Social – SITECS”. Este pesquisador, formalmente associado a uma cooperativa que tenha princípios compatíveis com os da Economia Solidária, direciona aspectos de suas pesquisas, de uma perspectiva endógena, na busca de soluções de problemas de comunidades de baixa renda. As complexidades presentes em uma organização vão muito além das técnicas, e o pesquisador estando dentro do negócio, compartilhando seus riscos, propicia a criação de um ambiente transdisciplinar e de maior proximidade institucional. O SITECS, por sua vez, concebido a partir da atuação do Pesquisador Cooperado, é um processo de atuação sistêmica, em rede, com base na Lei de Inovação (Brasil, 2004) e que envolve o setor acadêmico, empreendimentos econômicos solidários, entidades privadas de incubação, empresas de comercialização e setores governamentais, para o desenvolvimento de tecnologias sociais tendo como meta a incubação de empreendimentos econômicos solidários. Nesse ambiente e na construção de relações de confiança que possibilitem o desenvolvimento de tecnologias sociais, a Universidade Federal de Mato Grosso, por meio de seu Escritório de Inovação Tecnológica (EIT-UFMT), criou a Incubadora de Economia Solidária e Tecnologia Social (INTECSOL) que atua em conjunto com a Arca Multincubadora, com a missão de promover o surgimento e o fortalecimento de empreendimentos econômicos solidários através da articulação de conhecimentos, projetos e de redes de entidades, a fim de consolidar a função da inovação na evolução socioambiental e na inclusão social. Neste contexto e nesta forma de atuação, este trabalho está sendo desenvolvido com a coparticipação de organizações que poderão contribuir e se beneficiar diretamente dos resultados futuros dos trabalhos desenvolvidos, com destaque para a Cooperativa dos Pescadores e Artesãos do Pai André e Bonsucesso (COORIMBATÁ, Várzea Grande - MT), a Cooperativa dos Agricultores do Vale do Amanhecer (COOPAVAM, Juruena - MT) e a Cooperativa dos(as) Pequenos(as) Produtores(as) Agroextrativistas de Lago do Junco Ltda. (Lago do Junco – MA)

Foi na Cooperativa dos Pescadores e Artesãos do Pai André e Bonsucesso (COORIMBATÁ) que foi criada a figura do Pesquisador Cooperado (Priante Filho *et al.*, 2012),

que é reconhecida como tecnologia social pela Fundação Banco do Brasil (Priante Filho *et al.*, 2015). A Cooperativa COORIMBATÁ é uma cooperativa com algumas especificidades, pois além de contar com a figura do Pesquisador Cooperado, também é uma cooperativa de segundo grau. São filiadas à COORIMBATÁ a Cooperativa Agropecuária Varzeagrandense (COOPERGRANDE, Várzea Grande - MT) e a Associação dos Pequenos Produtores Rurais da Comunidade Imbê do Município de Poconé - MT (ASPPRUCI). A COOPERGRANDE é uma cooperativa de assentados da reforma agrária e a ASPPRUCI é uma associação de comunidade quilombola. A COORIMBATÁ, orientada pela ARCA Multincubadora, em articulação com o EIT-UFMT, conseguiu o apoio da Fundação Banco do Brasil (FBB) para o Projeto Ampliação do Desenvolvimento Regional Sustentável (DRS) “COORIMBATÁ”, com foco nas cadeias da Sociobiodiversidade e executado no biênio 2016/17, tendo como finalidade gerar renda para as famílias agroextrativistas através da coleta e beneficiamento de babaçu e cumbaru, possibilitando uma maior sustentabilidade aos seus empreendimentos econômicos solidários, além da garantia de sobrevivência econômica e alcance de soberania alimentar nas épocas das entressafras agrícolas. Este tipo de articulação é única no Território da Cidadania da Baixada Cuiabana e reflete a credibilidade conquistada pela COORIMBATÁ. Como estratégia de desenvolvimento pretende-se ampliar esse tipo de articulação para possibilitar que outras entidades se filiem à COORIMBATÁ, de forma que mais agricultores familiares e extrativistas possam coletar e comercializar produtos da sociobiodiversidade em maior escala por meio desta cooperativa. Já as cooperativas COOPAVAM, sediada em Juruena, norte do estado de Mato Grosso, e do Lago do Junco (COPPAJL), sediada no município de mesmo nome no estado do Maranhão, são processadoras de castanhas e produtoras de óleos de castanha-do-brasil e babaçu, respectivamente e fornecedoras de toda matéria-prima utilizada neste trabalho.

No mesmo sentido dessas ideias, De Moraes e Serra (2005), revisitando o pensamento de E.F. Schumacher, autor do livro *Small is Beautiful: A study of economics as if people mattered*, indicam a importância do desenvolvimento estar primordialmente direcionado às pessoas. Neste pensamento fica clara a concepção de que o desenvolvimento sustentável está intrinsecamente relacionado ao desenvolvimento local que leve em conta a atitude e comportamento dos agentes, considerando não apenas o aspecto econômico, mas também o aspecto político e social. A tecnologia que atende essa realidade pode mitigar as externalidades negativas da população envolvida, tendo como ação o uso de processos menos agressivos ao meio ambiente. Estas tecnologias podem reduzir as migrações, com a permanência das populações em seus locais de origem, possibilitando a manutenção da sua forma de viver.

Mais uma vez destacam-se as potencialidades dos produtos não madeireiros da floresta e do cerrado, particularmente os óleos vegetais, tendo como principais exemplos a castanha-do-brasil e o babaçu. Esta tese se insere neste contexto, buscando contribuir com o desenvolvimento de um equipamento em pequena escala que possa ser utilizado com diferentes matérias-primas para extração em batelada de óleos vegetais utilizando etanol como solvente.

1.2. JUSTIFICATIVA

Em comunidades rurais do interior do Brasil a extração de óleos vegetais de castanhas da floresta ou do cerrado é normalmente realizada por prensagem mecânica devido ao baixo custo de instalação, operação e manutenção, simplicidade e rapidez de utilização, adequando-se perfeitamente à realidade dessas organizações. A castanha-do-brasil e o babaçu são os principais óleos extraídos e com o maior volume de produção. Diversos autores têm estudado a eficiência de diferentes processos de extração de óleos vegetais. D'Avila *et al.* (2011) avaliaram os métodos de extração por prensagem e de extração por solventes para a castanha-do-brasil, da mesma forma que Santos *et al.* (2012), que consideraram adicionalmente o método de extração com CO₂ supercrítico. Estes trabalhos concluíram que o método de maior eficiência foi a extração por solvente com n-hexano. Freitas *et al.* (2007) avaliaram a extração e o fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-brasil com etanol hidratado a 65 °C. Os autores concluem que o rendimento de extração obtido (75 %) foi inferior aos valores obtidos com n-hexano (99 %), resultado justificado pela baixa solubilidade dos óleos no etanol hidratado à temperatura utilizada. No estudo da viabilidade técnica para a substituição do hexano pelo etanol anidro ou hidratado na extração de óleo de soja, para temperaturas de 40 a 90 °C, Sawada *et al.* (2014) concluíram que o aumento no teor de água no etanol tem um forte impacto negativo na extração de óleo, enquanto que o aumento da temperatura eleva o rendimento de extração e não influencia na transferência de água da fase sólida para a fase extrato. Conclusões semelhantes foram obtidas por Rodrigues e Oliveira (2010) e Rodrigues *et al.* (2011).

Como descrito anteriormente, deseja-se substituir um solvente não renovável por outro, sendo o etanol a opção natural devido às suas qualidades na realidade brasileira, com destaque para o desenvolvimento tecnológico de produção, o volume de produção, além de preço competitivo. Esta substituição trás prejuízos tecnológicos naturais, tais como, a maior polaridade e a solubilização de outros compostos. Por outro lado, apresenta maior potencial de redução de impactos ambientais, tais como a emissão de gases do efeito estufa, de ser um

produto renovável elaborado por via biotecnológica, atóxico, seguro à saúde humana e de baixa inflamabilidade. Indo além, a utilização de hexano no interior da floresta amazônica e em comunidades rurais no interior do Brasil apresenta sérias restrições, já que é um produto de comercialização controlada pelo governo brasileiro. Soma-se a essas características outra questão mercadológica, já que o principal mercado de comercialização para os óleos de babaçu e castanha-do-brasil são as indústrias de cosméticos, que no mesmo sentido, procuram produtos com apelos ambientais e de sustentabilidade, incompatíveis com a utilização de um solvente de fonte não renovável e de alta toxicidade. Por esses aspectos este tese não teve por objetivo comparar a extração com diferentes solventes, mas sim indicar em quais condições o etanol pode ser utilizado como solvente.

As faixas de temperatura utilizadas, 50 a 70 °C para os experimentos com castanha-do-brasil e 25 a 45 °C para o babaçu, para todos os experimentos realizados, foram definidas tendo como referência a temperatura na qual ocorreu a miscibilidade total do óleo vegetal com o etanol anidro, sendo próxima mas inferior, a 70 °C para o óleo de castanha-do-brasil e 35 °C para o óleo de babaçu. Pelos dados reportados na literatura, uma variação de 10 °C seria suficientemente significativa para avaliar a sua influência. Outro fator limitante para a definição da faixa foi a temperatura normal de ebulição do etanol (78,2 °C).

Além do solvente, é necessária a definição do tipo de equipamento a ser utilizado. A partir das premissas iniciais da pesquisa, que demanda um equipamento de baixo custo e de simples operação e manutenção, optou-se pela coluna de leito fixo também conhecida como coluna empacotada. Da mesma forma que na substituição do solvente, a opção por um processo em batelada apresenta desvantagens tecnológicas, principalmente o menor desempenho quando comparado com os processos contínuos, que permitem um melhor rendimento e extratos mais concentrados. Para o caso da extração de óleos vegetais em processos industriais contínuos, com a soja como principal exemplo, obtém-se mistelas¹ com frações mássicas de óleo próximas a 30 % (Almeida, Ravagnani e Modenes, 2010; Kemper, 1997).

A utilização de colunas de leito fixo para extração por solvente de óleos vegetais foi simulada por Majumdar, Samanta e Sengupta (1995), que desenvolveram um modelo matemático unidimensional e transiente, tendo como principais variáveis:

- número de Reynolds, baseado no diâmetro da partícula;
- número de Schmidt;
- porosidade do leito;

¹ termo utilizado no mundo industrial que caracteriza uma mistura homogênea constituída pelo solvente e o óleo extraído (Paraíso, Andrade e Zemp, 2005).

- porosidade da partícula;
- relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro da coluna;
- relação entre o comprimento e o diâmetro da coluna;
- concentração inicial de óleo no solvente de alimentação;
- relação de equilíbrio entre o óleo residual que se mantém na parte sólida com a concentração de óleo na miscela retida nos poros da partícula.

Cerutti, Souza e Ulson (2012) utilizaram a mesma modelagem matemática e comparam resultados experimentais com os previstos no modelo, utilizando hexano como solvente e soja laminada como matéria-prima. Os autores concluíram que o modelo tem boa predição para o comportamento do processo de extração, com um desvio máximo de 20 % quando comparados os dados modelados com os experimentais. Por outro lado, no modelo proposto, toda a transferência de massa se dá exclusivamente pelos poros das partículas. Esta consideração impossibilita que o modelo seja utilizado para partículas não porosas, como as obtidas após processos de prensagem, situação características das tortas semidesengorduradas de castanha-do-brasil e de babaçu. O modelo, quando aplicado para partículas de baixa porosidade, limita a transferência de massa a uma área de pequeno valor, suficiente para gerar instabilidade numérica durante a resolução do sistema de equações, visto que pequenos passos no tempo já são suficientes para proporcionar o esgotamento da região poro. Outro aspecto que chamou a atenção neste modelo refere-se à ausência de uma equação que descreva a variação de concentração na região sólida, de modo a definir o gradiente entre sua porção mais interior e a região mais próxima à fronteira de transferência de massa. A ausência de uma consideração explícita de variação da concentração de óleo no sólido ao longo do processo pode resultar em uma inconsistência no balanço de massa global da extração, devido à incapacidade de se descrever a massa residual no interior da partícula em qualquer instante do processo; a massa residual na porção sólida deve ser compatível com a diferença entre a massa de óleo extraída e a massa inicialmente existente na matéria sólida.

Todos esses trabalhos já desenvolvidos amparam e indicam a necessidade do desenvolvimento de uma modelagem matemática para a extração de óleos vegetais de matrizes que contenham partículas não porosas, assim como a determinação de parâmetros físicos que regulam o processo.

1.3. OBJETIVOS

Considerando que se deseja utilizar um solvente renovável como o etanol, e com isso atender as condições de processamento de óleos vegetais no interior do Brasil, é admissível aceitar certo prejuízo tecnológico devido à polaridade do solvente e à solubilização de outros compostos. Ainda assim pretende-se investigar a possibilidade de desenvolver um processo que permita a obtenção de rendimento e teor de miscela próximos aos processos tradicionais de extração de óleos de vegetais, que são contínuos e utilizam o hexano como solvente. Desta forma, esta tese tem como objetivo principal avaliar sob quais condições operacionais o processo de extração dos óleos de castanha-do-brasil e de babaçu em coluna de leito fixo, utilizando o etanol como solvente, pode atingir resultados de concentração de miscela e rendimento próximos aos processos contínuos que utilizam o hexano como solvente. Para isto foi desenvolvida uma modelagem matemática da simulação de extração sólido-líquido em colunas de leito fixo, além de estudos experimentais de equilíbrio líquido-líquido, equilíbrio sólido-líquido e de extração em colunas de leito fixo sempre tendo etanol como solvente e produtos da biodiversidade brasileira (castanha-do-brasil e babaçu).

1.4. ESTRUTURA DA TESE

Essa tese de doutorado está dividida em 8 Capítulos. Os objetivos específicos e um breve resumo dos capítulos estão descritos a seguir.

- O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução do estudo, com a sua contextualização e apresenta os objetivos principais e específicos;
- O Capítulo 2 apresenta o artigo “Óleos da Biodiversidade Brasileira como Indutores de Sustentabilidade Social, Ambiental e Econômica” a ser submetido à revista “Ambiente e Sociedade”. Este artigo trata do mercado de óleos vegetais e dos produtos da biodiversidade brasileira, das políticas públicas voltadas para a valorização dos produtos florestais não-madeireiros, das características das matérias-primas da biodiversidade brasileira ricas em óleos e das tecnologias de extração desses óleos, indicando as potencialidades, os desafios existentes e apresentando proposições para o desenvolvimento da cadeia produtiva da biodiversidade brasileira a partir de seus óleos vegetais.
- O Capítulo 3 apresenta o artigo “The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil”, publicado na revista “Journal of Cleaner Production”. Neste trabalho os dados experimentais de equilíbrios líquido-líquido de sistemas constituídos por óleo de

castanha-do-brasil - etanol anidro – água a diferentes temperaturas são apresentados e bem correlacionados pelo modelo NRTL. Já os dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de sistemas constituídos de farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil - etanol anidro a diferentes temperaturas forneceram os coeficientes de partição do óleo. Na comparação dos dados de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido, evidencia-se a significativa influência da matriz sólida na retenção de óleo nos processos de extração.

- O Capítulo 4 apresenta o artigo: “Extração de óleo da torta semidesengordurada de babaçu com etanol: equilíbrio líquido-líquido e extração sólido-líquido em um único estágio” a ser submetido na revista “Journal of Food Engineering”. Seguindo a mesma metodologia do Capítulo 3, neste artigo são analisados o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas formados por óleo de babaçu desacidificado - etanol anidro - água e o equilíbrio sólido-líquido dos sistemas farinha de babaçu semidesengordurada – etanol a diferentes temperaturas. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram bem correlacionados pelo modelo NRTL, enquanto que os dados de equilíbrio sólido-líquido forneceram os coeficientes de partição do óleo e o índice de retenção. Para as condições estudadas evidencia-se a da influência da interação entre o sólido e o óleo sobre o coeficiente de partição do soluto.
- O Capítulo 5 apresenta o artigo: “Modelagem e Simulação e Resultados Experimentais da Extração por Solvente de Óleos Vegetais em Leito Fixo” a ser submetido na revista “Separation and Purification Technology”. A nova modelagem matemática apresentada neste trabalho visa possibilitar a simulação de extração em leitos preenchidos por partículas porosas e não porosas, já que os modelos disponíveis atualmente aplicam-se separadamente para partículas porosas ou não porosas. O novo modelo matemático descreve as variações de concentração de óleo, em função da posição e do tempo de extração, no sólido, na miscela que escoia pelos poros interparticulares da coluna e na miscela retida nos poros intraparticulares. Para a etapa de enchimento também é apresentada uma nova forma de modelagem, possibilitando a criação de perfis de concentração durante esta etapa. Para a simulação e a validação do modelo foram realizados experimentos de extração em coluna de leito fixo tendo como matriz sólida a farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil, isto é, a torta resultante da extração mecânica e etanol anidro como solvente. Também foram utilizados dados da literatura de extração em coluna de leito fixo utilizando lâminas de soja e hexano.

- Os Capítulos 6 e 7 apresentam as discussões e conclusões gerais desse trabalho, respectivamente.
- No tópico Referências estão listadas as referências bibliográficas utilizadas ao longo de todo este trabalho.
- O Apêndice 1 apresenta um detalhamento da modelagem matemática proposta no Capítulo 5.
- O Apêndice 2 apresenta a forma de preenchimento da malha discretizada na etapa de enchimento, desenvolvido no Capítulo 5, com suas respectivas equações e considerações.
- O Apêndice 3 contém os dados experimentais de densidade e viscosidade de misturas etanol e óleo de castanha-do-brasil.
- O Apêndice 4 detalha os dados experimentais e calculados obtidos nas extrações em leito fixo para o sistema castanha-do-brasil-etanol a 50, 60 e 70 °C.

1.5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. L.; RAVAGNANI, M. A. S. S.; MODENES, A. N. Soybean oil extraction in belt extractors with miscella recirculation. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 10, p. 996–1005, 2010.

ARAKAKI, A. H. *et al.* Sistema Integrado de Inovação Tecnológica Social: programa de incubação de empreendimentos econômicos solidários EIT-UFMT. **Interações (Campo Grande)**, v. 13, n. 1, p. 59–68, 2012.

BRASIL. Decreto nº 4.339, de 22/08/2002. Institui princípios e diretrizes para a implementação da Política Nacional da Biodiversidade. . 2002 a, p. 2, Diário Oficial da União.

_____. Decreto nº 4.284 de 26/06/2002. Institui o Programa Brasileiro de Ecologia Molecular para uso Sustentável da Biodiversidade Amazônica – PROBEM. . 2002 b, p. 4, Diário Oficial da União.

_____. Lei nº 10.973, de 2/12/2004. Dispõe sobre incentivos à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo e dá outras providências. . 2004, p. 2, Diário Oficial da União.

CERUTTI, L. M. M. N.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI ULSON DE SOUZA, S. M.

DE A. Solvent extraction of vegetable oils : Numerical and experimental study. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 199–204, 2012.

CLEMENT, C. R. *et al.* O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociencias**, v. 9, p. 67–71, 2005.

D'AVILA, R. F. *et al.* **Rendimento de extração e parâmetros de qualidade de óleo de castanha do Brasil extraído por prensagem e por solvente**. XIII Encontro de Pós-Graduação UFPel. **Anais...**Pelotas: UFPel, 2011

DAGNINO, R.; BRANDÃO, F. C.; NOVAES, H. T. Sobre o marco analítico-conceitual da tecnologia social. *In: Tecnologia social, uma estratégia para o desenvolvimento*. Rio de Janeiro, RJ: Fundação Banco do Brasil, 2004. p. 15–64.

DIEGUES, A. C. *et al.* **Biodiversidade e Comunidades Tradicionais no Brasil**. São Paulo: NUPAUB-USP/PROBIO-MMA/CNPq, 1999.

FREITAS, S. P. *et al.* Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 14–17, 2007.

KEMPER, T. G. Extraction Principles and Extractor Design. *In: WAN, P. J.; WAKELYN, P. J. (Eds.). . Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*. 1. ed. Champaign, IL: AOCS Press, 1997. p. 137–141.

MAJUMDAR, G. C.; SAMANTA, A. N.; SENGUPTA, S. P. Modeling solvent extraction of vegetable oil in a packed bed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 9, p. 971–979, 1995.

MORAES, G. I.; SERRA, M. A importância e a atualidade do pensamento de E. F. Schumacher. **Ensaio FEE**, v. 26, n. 2, p. 1019–1040, 2005.

PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; ZEMP, R. J. Destilação da miscela II: modelagem e simulação do stripping do hexano. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 37–44, 2005.

PRIANTE FILHO, N. *et al.* **Pesquisador Cooperado – Tecnologia Social de Ação Sistêmica e Integrada na Incubação de Empreendimentos Econômicos Solidários**. XXII Seminário Nacional de Parques Tecnológicos e Incubadoras de Empresas. **Anais...**Foz do Iguaçu:

Anprotec, 2012Disponível em: <[http://200.144.182.150/itcp/sites/default/files/GT2 -
Pesquisador Cooperado Tecnologia Social de Ação.pdf](http://200.144.182.150/itcp/sites/default/files/GT2_Pesquisador Cooperado Tecnologia Social de Ação.pdf)>

____. **Pesquisador Cooperado.** Disponível em:
<[http://tecnologiasocial.fbb.org.br/tecnologiasocial/banco-de-tecnologias-sociais/pesquisar-
tecnologias/detalhar-tecnologia-333.htm](http://tecnologiasocial.fbb.org.br/tecnologiasocial/banco-de-tecnologias-sociais/pesquisar-tecnologias/detalhar-tecnologia-333.htm)>. Acesso em: 22 fev. 2018.

RODRIGUES, C. E. C. *et al.* Ethanolic extraction of soybean oil: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 811–816, 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 4, p. 813–820, 2010.

SAMPAIO NETO, O. Z.; PRIANTE, J. C. R.; PRIANTE FILHO, N. **Tecnologia social de articulação de atividades acadêmicas com setor público e privado para solução de problemas sociais, industriais e organizacionais**. IIESP 2012: Integración de la Investigación, la Educación y la Solución de Problemas. **Anais...**Orlando, Florida: International Institute of Informaticas and Systemics - IIS, 2012

SANTOS, O. V. *et al.* Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut oil obtained by different extraction processes. **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 253–258, 2012.

SAWADA, M. M. *et al.* Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, v. 62, p. 662–670, 2014.

CAPÍTULO 2. ÓLEOS DA BIODIVERSIDADE BRASILEIRA COMO INDUTORES DE SUSTENTABILIDADE SOCIAL, AMBIENTAL E ECÔNOMICA

Este artigo será submetido à revista “Ambiente e Sociedade”

Óleos da biodiversidade brasileira como indutores de sustentabilidade social, ambiental e econômica

Oscar Zalla Sampaio Neto^{1,2}, Eduardo Augusto Caldas Batista², Antonio José de Almeida Meirelles²

¹Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), Faculdade de Nutrição, Av. Fernando Correa da Costa 2367, CEP 78060-900, Cuiabá, MT, Brasil.

²Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Rua Monteiro Lobato 80, CEP 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

RESUMO

Este artigo analisa dois modelos distintos de produção, beneficiamento e comercialização adotados no setor de óleos vegetais no mercado mundial. A partir dessas referências o artigo apresenta uma análise, caracterização e avaliação das potencialidades dos óleos da biodiversidade brasileira como propulsores do desenvolvimento de novas cadeias produtivas dos biomas brasileiros. Desta forma, o artigo reconhece iniciativas públicas e de mercado, já existentes, e apresenta o potencial da descentralização das unidades de processamento de óleos da biodiversidade, como um componente indutor para a consolidação e valorização dos produtos florestais não madeireiros da sociobiodiversidade brasileira. O artigo destaca o papel que os óleos da castanha-do-brasil e do babaçu podem desempenhar para a efetivação desse potencial e ressalta a necessidade do desenvolvimento científico e tecnológico para o aprimoramento da sua obtenção, e uma consequente contribuição para a conservação dos biomas brasileiros a partir da agregação de valor dos óleos vegetais da biodiversidade.

Palavras chave: recursos florestais não madeireiros; sociobiodiversidade; sustentabilidade; óleos vegetais; desenvolvimento científico e tecnológico

ABSTRAT

This paper analyze two different production, processing and market models adopted in the vegetable oil sector in the world. By this reference the article characterize, analyze and evaluate Brazilian biodiversity oils as potential triggers for the development of new supply chain. Therefore, the article recognizes public and market initiatives, already in place, and introduce the potential of decentralization units processing as an inductor to consolidate and add value for no-timber forest products of Brazilian biodiversity. The article emphasizes how Brazil nuts and babassu oils can play a relevant role for this process and highlight the needs of scientific

and technological development for oil extraction process improvement, which consequently contribute for the Brazilian biomes conservation by the add value aggregation of those products.

Keywords: local development; non-timber forest resources; sociobiodiversity; sustainability; vegetable oils

2.1. INTRODUÇÃO

Inicialmente reconhecidos por serem apenas ótimas fontes calóricas na nutrição humana ou simplesmente como fonte energética para lamparinas, os óleos e gorduras de fonte animal ou vegetal vêm ocupando papel de grande destaque em diversos campos. Na dieta humana tiveram sua importância destacada quando da identificação de ácidos graxos essenciais, além de diversos compostos minoritários que apresentam diferentes funções metabólicas (Gunstone e Harwood, 2007). Para além de suas qualidades como alimento, os óleos vegetais são promotores de diversos benefícios relacionados à nutrição da pele e dos cabelos, por apresentarem propriedades umectantes, emolientes e lubrificantes, com baixo risco alergênico. Estas características colocaram os óleos vegetais como matéria-prima essencial para a indústria de cosméticos, particularmente para a indústria brasileira, que consegue diferenciação no mercado com a utilização de óleos vegetais da biodiversidade local. Novas possibilidades de utilização dos óleos vegetais vêm sendo impulsionadas, como consequência do aquecimento global, na busca de alternativas para substituição de produtos de origem fóssil, tendo como maior exemplo o desenvolvimento de combustíveis como o biodiesel, ou ainda como lubrificantes de motores, máquinas e equipamentos.

Voltando o olhar para os óleos vegetais refinados, as características tradicionalmente encontradas são a cor clara, o sabor suave e a boa estabilidade oxidativa. Porém, a mudança do hábito alimentar, trazida pelo maior conhecimento das propriedades biológicas de componentes que estão naturalmente presentes nos óleos vegetais, abre novas possibilidades de processamento para sua obtenção, devido à presença de tocóis, carotenoides, fitoesteróis, esqualeno, entre outros (SAMPAIO, 2011).

Apesar de ter muitos de seus processos consolidados, a indústria de óleos vegetais não está estática, e tem procurado atender à demanda por processos ambientalmente mais limpos e produtos mais saudáveis (Kumar *et al.*, 2017; Scrimgeour, 2005).

Dois dos produtos mais importantes desta indústria são os óleos brutos e refinados. O que os diferencia não é o processo de extração, mas sim o processo de refino, que tem o objetivo de gerar um produto final com as características de qualidade citadas anteriormente,

sendo necessária a remoção de compostos dos óleos vegetais brutos que são classificados como indesejáveis, como ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, pigmentos, ceras e traços de metais. Entretanto, a permanência no óleo refinado de algumas substâncias, tais como carotenoides, esteróis, tocoferóis e tocotrienóis, é altamente desejável devido às suas características antioxidantes e vitamínicas.

Neste cenário, e por todas essas características, a produção e comercialização de óleos vegetais vêm tendo um forte impulso. Para a safra 2017/2018 existe a previsão de uma produção mundial de 198,23 milhões de toneladas. Os valores apresentados na Tabela 2.1 representam um aumento de 15,3 % com relação à safra 2013/2014, com uma taxa de crescimento média próxima de 3,5 % ao ano.

Neste mercado mundial o Brasil se destaca como sétimo maior produtor e o sexto em consumo (USDA, 2018).

Tabela 2.1. Estimativa de produção mundial de óleos vegetais, 2017-2018

Tipo de óleo vegetal	Quantidade (milhões de toneladas)	Representação Percentual (%)
Algodão	5,09	2,57
Amendoim	5,97	3,01
Coco	3,35	1,69
Colza	28,84	14,55
Girassol	17,95	9,06
Oliva	3,25	1,64
Palma	69,89	35,25
Palmiste	8,14	4,11
Soja	55,74	28,12
Total	198,23	100

Fonte: USDA (2018)

2.2. OS MODELOS “SOJA/BRASIL” E “AZEITE DE OLIVA/UE”

A apresentação dos modelos abrangendo a forma de organização produtiva, mercadológica e de comercialização do óleo de soja no Brasil e do azeite de oliva na Comunidade Europeia (UE) tem como objetivo identificar características que possam subsidiar a construção de um novo modelo para os óleos da biodiversidade brasileira, considerando suas especificidades tecnológicas, sociais e ambientais.

Fazendo uma análise do mercado mundial de óleos vegetais, Harwood e Aparicio (2000) apontaram para o fato de o azeite de oliva representar apenas 2 % do volume produzido, porém 15 % dos recursos financeiros envolvidos, enquanto o óleo de soja representava 20 % e 22 %, respectivamente. Na análise de Zampounis (2006) esse posicionamento mercadológico

foi devido principalmente a ações do *Internacional Olive Council* – IOC, iniciadas nos anos 90 e financiadas pela Comunidade Europeia, que promoveu grandes campanhas de divulgação, destacando o alto valor nutricional do azeite de oliva, resultando em um significativo aumento do consumo mundial e, principalmente, recolocando-o estrategicamente em uma nova categoria, de azeite de oliva extra virgem, desgarrando-se dos outros óleos vegetais na sua relação de valor.

O azeite de oliva não é uma *commodity* com preços fixados internacionalmente, como o óleo de soja, óleo de palma ou de girassol. Sendo o maior produtor e consumidor mundial, a UE estabelece um conjunto de medidas de política de coesão, que são: subsídio fixo ao produtor, independentemente de sua produção anual; incentivo ao consumo do azeite de oliva, frente aos outros óleos vegetais, e proteção aos produtores europeus da importação a preços baixos de países não pertencentes a UE (ZAMPOUNIS, 2006). Duas características importantes que diferenciam o azeite de oliva no mercado mundial de óleos vegetais são: i) existência de uma organização internacional, a *Internacional Olive Council* – IOC; ii) a sua forma de produção e processamento.

Quanto ao IOC, esta organização tem como objetivos incentivar a cooperação técnica internacional em projetos de pesquisa e desenvolvimento, incentivar a expansão do comércio internacional de azeite e azeitonas de mesa, a elaboração e atualização de normas de comércio de produtos e melhoria da qualidade; reforçar o impacto ambiental da cultura da oliveira e da indústria de azeite; promover o consumo mundial de azeite e azeitonas de mesa, através de campanhas inovadoras e planos de ação; fornecer informações e estatísticas sobre o mercado de azeitona e do azeite de oliva; ativar representantes do governo e especialistas para reunir-se regularmente para discutir problemas e preocupações e fixar prioridades para a ação do IOC (IOC, 2016).

No Brasil, essa estratégia se reflete em suas instituições reguladoras. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, através da resolução RDC nº 270 (ANVISA, 2005), define o azeite de oliva, o azeite de oliva virgem e o óleo de bagaço de oliva, seguindo as diretrizes internacionais. Esta resolução define também os requisitos específicos de acidez em ácido oleico e índice de peróxidos, diferenciando os azeites de oliva extra virgem, virgem, azeite de oliva refinado e óleo de bagaço de oliva cru e refinado seguindo os requisitos de composição estabelecidos nas normas do Codex Alimentarius – FAO/OMS (ANVISA, 2005). No Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da instrução normativa nº 1 de 30 de setembro de 2012 (MAPA, 2012), estabeleceu o regulamento técnico do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva, definindo os padrões oficiais de classificação,

considerando seus requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem, nos aspectos referentes à classificação do produto. Neste regulamento o azeite de oliva extra virgem é definido como o obtido apenas por processos físicos, isto é, prensagem ou centrifugação, enquanto o óleo de bagaço de oliva é obtido da torta residual do processo físico, obtido por extração com solvente (hexano).

Ainda quanto às suas formas de produção e processamento, quando são obtidos azeites virgem ou óleos de bagaço de oliva de baixa qualidade, isto é, com alta acidez e baixa qualidade sensorial, normalmente devida à baixa qualidade da matéria-prima, estes são submetidos ao processo de refino, que inclui as etapas de neutralização, retirada dos ácidos graxos livres por adição de solução alcalina, desodorização, retirada dos voláteis promotores de odores indesejáveis através da injeção de vapor e/ou alto vácuo e a etapa de clarificação, que visa retirar as cores indesejáveis produzidas na etapa de neutralização, realizada pelo uso de carvão ativado ou terra de diatomácea (KIRITSAKIS e MARKAKIS, 1987).

Já no cenário brasileiro, o óleo de soja possui importância significativa, mesmo sendo um coproduto da cadeia produtiva da soja. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de óleo de soja, o segundo em exportações e o terceiro em consumo (USDA, 2018). Diferentemente do azeite de oliva, o óleo de soja é uma *commodity* com preços fixados internacionalmente. Outra importante diferença se dá na sua forma de produção, pois enquanto o azeite de oliva prioriza a produção em sua forma bruta, obtido por método físico e não refinado, o óleo de soja é majoritariamente obtido pela extração com solvente (hexano) e comercializado na sua forma refinada. Com o atual aumento da demanda de óleo de soja para produção de biodiesel a procura por óleo de soja bruto ou demogado tem aumentado proporcionalmente a essa demanda.

Outro aspecto importante a ser comparado é a constituição da cadeia produtiva desses óleos vegetais. Para o óleo de soja, especificamente no Brasil, o setor industrial conta com 122 plantas de processamento de oleaginosas para produção de óleos vegetais, com capacidade total instalada de 177.980 ton/dia e 70 unidades de refino com uma capacidade de 24.374 ton/dia concentradas em 37 empresas (ABIOVE, 2014). Em 2015 o Brasil produziu 8.074.000 toneladas de óleo de soja. No setor agrícola eram 215.977 estabelecimentos, sendo 11.037 com área acima de 500 ha, que representavam 5,1% do total de estabelecimentos, respondendo por 58,7% da área colhida (BRASIL - IBGE, 2009).

Para o azeite de oliva, tendo a Espanha como referência devido a importância econômica dessa cadeia produtiva, existiam 1.816 moinhos para extração do azeite de oliva, responsáveis pela produção de 1.290.600 toneladas na safra 2016/2017 (AICA, 2017). As

propriedades rurais com área útil inferior a 5 ha representavam 51% do total de propriedades, concentrando 17 % da área total cultivada e as propriedades com área superior a 50 ha representavam 6 % das propriedades e 36 % da área total de cultivo (Navarro, 2000a). A cadeia de produção de azeite de oliva na Espanha tem como agentes econômicos centrais as cooperativas de diferentes graus, nas quais os proprietários são os próprios produtores rurais, representando em torno de 55 % das moendas e de 70 % da produção agrícola (Navarro, 2000b). A autora destaca que uma das grandes revoluções ocorridas na cadeia de produção do azeite de oliva foi a entrada das moendas na atividade de envase que, somada ao aumento do consumo, potencializou a instalação massiva de pequenas envasadoras.

Dos exemplos de organização produtiva e das características mercadológicas de produção e comercialização, o modelo desenvolvido na UE para a cadeia produtiva do azeite de oliva é inspirador para o desenvolvimento do arranjo produtivo dos óleos da biodiversidade, fato este entendido não como cópia nem tão pouco reprodução, mas sim como insumo para o desenvolvimento de um novo modelo econômico com sustentabilidade social, ambiental e de geração de renda. Corrobora com essa opção o trabalho de Vosti *et al.* (2003), que simularam e analisaram os resultados financeiros de propriedades de pequena escala na Amazônia Ocidental brasileira. Os autores sugerem que a gestão, extração e comercialização de produtos da floresta de forma sustentável terão uma maior rentabilidade para os agricultores/extrativistas que trabalhem em conjunto, de forma cooperativa.

Indo além das características de produção e comercialização e considerando as especificidades brasileiras e suas características socioambientais, Escobal e Aldana (2003) analisaram a relação entre pobreza e degradação florestal e a influência da exploração econômica dos recursos florestais não madeireiros como antídoto para a redução do desmatamento. Os autores concluíram que a sazonalidade de atividades, tendo como exemplo o extrativismo da coleta de castanha-do-brasil, não possibilita a redução do desmatamento quando são seguidas de atividades silvícolas. Os autores apontam que apenas as pessoas de baixa renda, que conseguem atividades em outro setor, conseguem romper essa relação. Nesse sentido deve-se pensar em unidades produtivas multiprocessadoras que possibilitem o beneficiamento de produtos florestais não madeireiros com diferentes sazonalidades. Esta é justamente uma das principais características que podem ser desenvolvidas nas unidades processadoras de óleos da biodiversidade, já que existe uma gama de sementes oleaginosas e de frutos, tais como castanha-do-brasil, babaçu, buriti, andiroba, pequi, cumbaru, entre outros, com diferentes épocas de coleta e que podem ser submetidos a um mesmo processo de extração.

Neste modelo as ideias defendidas por Shiki (2011), de pagamentos por serviços ambientais, podem ser agregadas, auxiliando na sustentabilidade econômica dos empreendimentos envolvidos. Como exemplo de arranjo organizacional que já procura desenvolver esse novo modelo, Davenport *et al.* (2016) pesquisaram o arranjo local de agregação de valor no processamento da castanha-do-brasil desenvolvido pela Cooperativa dos Agricultores do Vale do Amanhecer (COOPAVAM) e pela Associação de Mulheres Cantinho da Amazônia (AMCA) na região noroeste do estado de Mato Grosso. Baseadas em um arranjo de entidades e projetos de apoio e com o bom uso de políticas públicas, estas duas organizações criaram condições estruturais que incluem uma infraestrutura para coleta e processamento da castanha-do-brasil, assistência técnica e suporte financeiro apropriados. Nos aspectos ambientais destaca-se a legalização do uso sustentável da terra e a certificação do manejo florestal. Apenas com os programas federais de compras públicas, essas organizações movimentaram valores ao redor de 4 milhões de reais e três anos, beneficiando 40.000 pessoas. Os principais produtos de comercialização são a castanha sem casca, o óleo e produtos de panificação tais como macarrão e biscoitos produzidos com a farinha semidesengordurada. O óleo é o produto de maior valor agregado, sendo comercializado por valores até sete vezes superior ao da farinha semidesengordurada. O óleo produzido pela COOPAVAM tem como principal cliente uma grande indústria brasileira de cosméticos.

A COOPAVAM utiliza o processo de prensagem para a extração de óleo de castanha-do-brasil. A farinha semidesengordurada, que é a torta do processo de prensagem e portanto um coproduto da produção de óleo de castanha-do-brasil, é obtida com teores de óleo em torno de 50 % (Sampaio Neto, Batista e Meirelles, 2018), fato que abre a possibilidade para a aplicação e desenvolvimento de tecnologias que aumentem o rendimento do processo de extração de óleo.

2.3. O MERCADO DOS ÓLEOS DA BIODIVERSIDADE BRASILEIRA

A maior demanda pelos óleos da biodiversidade brasileira vem da indústria de cosméticos. A Associação Brasileira de Indústrias de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC, analisando o panorama do setor, destaca o crescimento médio anual deflacionado composto de 4,5 % nos últimos 10 anos, bem acima do crescimento médio anual deflacionado composto do PIB total do país ou mesmo do decréscimo da indústria em geral, 1,6 e -0,6 % no mesmo período. Após mais de uma década de superávit na balança comercial, a partir de 2011 o setor vem apresentado déficit comercial, tendo atingido o ápice em 2013 em 412 milhões

de dólares e em 2016 apresentou déficit de 47 milhões de dólares. Dos 153 países que são destinos das exportações brasileiras, o principal mercado é o latino americano. Existem 2.650 empresas registradas na ANVISA que atuam no mercado de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, sendo que 20 empresas são de grande porte e representam 75 % do faturamento total. No mercado mundial, o Brasil ocupa a quarta posição, com faturamento de 29,3 bilhões de dólares, representado 6,6 % do consumo mundial (ABIHPEC, 2017).

Dados do Ministério do Meio Ambiente (MMA) evidenciam o desenvolvimento industrial com a utilização dos óleos da biodiversidade. Um estudo realizado pelo Ministério em 2006 (MMA, 2006) localizou dez empresas que compravam ou fabricavam produtos à base de óleos vegetais, resinas ou manteigas das seguintes espécies da Região Amazônica: açaí, andiroba, babaçu, breu branco, buriti, castanha-do-brasil, copaíba, cupuaçu, murumuru, patauá, priprioca e ucuúba. As espécies mais utilizadas, sem considerar o volume, pelas empresas pesquisadas eram nesta ordem: castanha-do-brasil, andiroba, cupuaçu, buriti e murumuru. A maior parte da variedade de óleos produzida é voltada para a indústria de cosméticos, perfumaria e higiene pessoal. Isso se deve, em parte, ao fato de grande parte das empresas localizadas pelo estudo pertencerem a esse setor. Já o óleo de babaçu tem como maior produtor o estado do Maranhão, que responde por mais de 90 % da produção nacional de amêndoas de babaçu. Já no ano de 2016, em seu banco de dados, o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2016), considerando apenas as indústrias químicas, alimentícias, de cosméticos e higiene pessoal que utilizam a castanha-do-brasil e o babaçu como matéria-prima, tinham cadastradas 152 empresas. Apesar de não ser adequada uma comparação direta entre os dados no intervalo de dez anos, pois tratam-se de amostragens diferentes, pode-se induzir o forte potencial de crescimento existente no setor.

Incluindo outros produtos da biodiversidade além dos óleos, outro mercado de destaque é o de compras públicas, que na última década apresentaram grandes avanços. Os principais mecanismos de aquisição são o Programa de Aquisição de Alimentos - PAA e o Programa Nacional de Alimentação Escolar - PNAE, acompanhados pela Política de Garantia de Preço Mínimo dos Produtos da Sociobiodiversidade - PGPM-Bio. O PAA, instituído pela lei nº 10.696 (Brasil, 2003) e regulamentado pelo Decreto nº 7.775 (Brasil, 2012a), possibilita ao governo federal brasileiro a compra, com dispensa de licitação, de alimentos diretamente produzidos por assentados da reforma agrária, comunidades indígenas e demais povos e comunidades tradicionais da agricultura familiar, para constituição de estoques estratégicos ou destinando às pessoas em situação de insegurança alimentar e nutricional. O PNAE, instituído pela lei 11.947 (Brasil, 2009), prevê o uso de no mínimo 30 % de seus recursos para a aquisição

de produtos da agricultura familiar com dispensa de processos licitatórios. A PGPM-Bio, instituída pela lei 79 (Brasil, 1966), em conjunto com a Lei nº 11.775 (Brasil, 2008) que permitiu a modalidade de Subvenção Direta, garante um preço mínimo para mais de 15 produtos extrativistas que ajudam na conservação do meio ambiente. Dentre esses, destacam-se o açaí, andiroba, babaçu, baru, borracha extrativa, cacau extrativo, castanha-do-brasil, carnaúba, juçara, macaúba, mangaba, pequi, piaçava, pinhão e umbu. Estudos estão sendo elaborados, com o intuito de incluir novos produtos, tais como o buriti, o pirarucu de manejo e outros. Esse conjunto de políticas públicas se propõe a fomentar a proteção ao meio ambiente, contribuir com a redução do desmatamento, como forma de minimizar os efeitos das mudanças climáticas, garantindo, inclusive, renda às populações que possuem formas próprias de organização social, que ocupam e usam territórios e recursos naturais como condição para sua reprodução cultural, social, religiosa, ancestral e econômica, utilizando conhecimentos, inovações e práticas gerados e transmitidos pela tradição.

2.4. POLÍTICAS PÚBLICAS DE APOIO À ORGANIZAÇÃO DA CADEIA DE PRODUTOS DA SOCIOBIODIVERSIDADE.

Há mais de três décadas, e com maior ênfase nos últimos dez anos, o Brasil vem construindo políticas públicas que objetivam criar condições favoráveis para o desenvolvimento da cadeia produtiva da sociobiodiversidade. A Política Nacional da Biodiversidade (Brasil, 2002) tem como base os compromissos assumidos pelo Brasil ao assinar a Convenção sobre a Diversidade Biológica, e carrega nos seus fundamentos e diretrizes a conservação e o uso sustentável da biodiversidade como elementos fundamentais para o desenvolvimento econômico e social e a erradicação da pobreza. Já o Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar – PRONAF (Brasil, 1996a), que tem como finalidade o desenvolvimento sustentável do segmento rural da agricultura familiar e como estratégia as parcerias entre os governos municipais, estaduais e federal, a iniciativa privada e os agricultores familiares e suas organizações, disponibilizou nos últimos 20 anos 156 bilhões de reais distribuídos para 5.379 municípios, com mais de 2,6 milhões de famílias atendidas. Para a safra 2015/2016 foram destinados 29,8 bilhões de reais. Em seu aperfeiçoamento foram criadas modalidades especiais de PRONAF, que atenderam diretamente a cadeia produtiva da sociobiodiversidade, tais como o PRONAF Floresta, PRONAF Eco e o PRONAF Agroecologia. O PRONAF, em combinação com as políticas públicas de compras governamentais, cria uma rede de suporte financeiro da produção à comercialização.

Elaborado entre 2007 e 2008 por iniciativa do governo federal brasileiro, o Plano Nacional de Promoção das Cadeias de Produtos da Sociobiodiversidade - PNPSB (MDA; MDS; MMA, 2009) tem por objetivo desenvolver ações integradas para a promoção e o fortalecimento das cadeias de produtos da sociobiodiversidade. O PNPSB está estruturado em eixos que visam apoiar a produção, estruturar os processos industriais, fortalecer as organizações sociais e produtivas e valorar os serviços da sociobiodiversidade. Em 2013 o PNPSB foi incorporado ao Plano Nacional de Agroecologia e Produção Orgânica – PLANAPO (CIAPO, 2013) e em 2016 foi criado um eixo específico para a sociobiodiversidade.

A cadeia de produtos da sociobiodiversidade é intrinsicamente ligada a políticas públicas ambientais e de preservação da identidade cultural das comunidades tradicionais. Nestes campos, nas últimas duas décadas, o Brasil vem consolidando sua legislação, que é internacionalmente reconhecida como moderna, não deixando de ter suas lacunas e necessidades de aperfeiçoamento. Destaca-se o novo Código Florestal Brasileiro (Brasil, 2012b), que apesar de ter trazido uma redução nas áreas de conservação permanentes, entre outras alterações, reconhece a importância da preservação dos biomas brasileiros quando determina áreas mínimas de preservação da vegetação nativa, determinação esta que raramente está presente na legislação dos demais países. Outras importantes legislações são a Política Nacional para o Desenvolvimento Sustentável das Comunidades Tradicionais (Brasil, 2007) e a Lei de Acesso a Recursos Genéticos e Conhecimento Tradicional Associado e a Repartição dos Benefícios (Brasil, 2015).

Como resultado do papel de destaque nos debates globais sobre mudanças climáticas e desenvolvimento sustentável que o Brasil ocupa, são desenvolvidas iniciativas globais encabeçadas por organismos internacionais que também repercutem no desenvolvimento das políticas públicas brasileiras, que têm como tema a sociobiodiversidade. Um exemplo é a Iniciativa Valoração do Capital Natural do Brasil – Projeto TEEB Brasil, vinculada ao estudo global *The Economics of Ecosystems & Biodiversity*, coordenado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA). O objetivo do TEEB é, a partir da valoração da biodiversidade e dos serviços ecossistêmicos e considerando toda a complexidade e reconhecendo os seus limites, criar conexões entre as práticas governamentais e o setor de negócios, a ciência multidisciplinar da biodiversidade e as políticas nacionais e internacionais (Sukhdev *et al.*, 2010). No Brasil, este estudo foi coordenado pelo Ministério do Meio Ambiente – MMA, contando com parcerias e corresponsabilidades do Ministério da Fazenda, do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA, do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente - PNUMA, da Confederação Nacional da Indústria - CNI e da

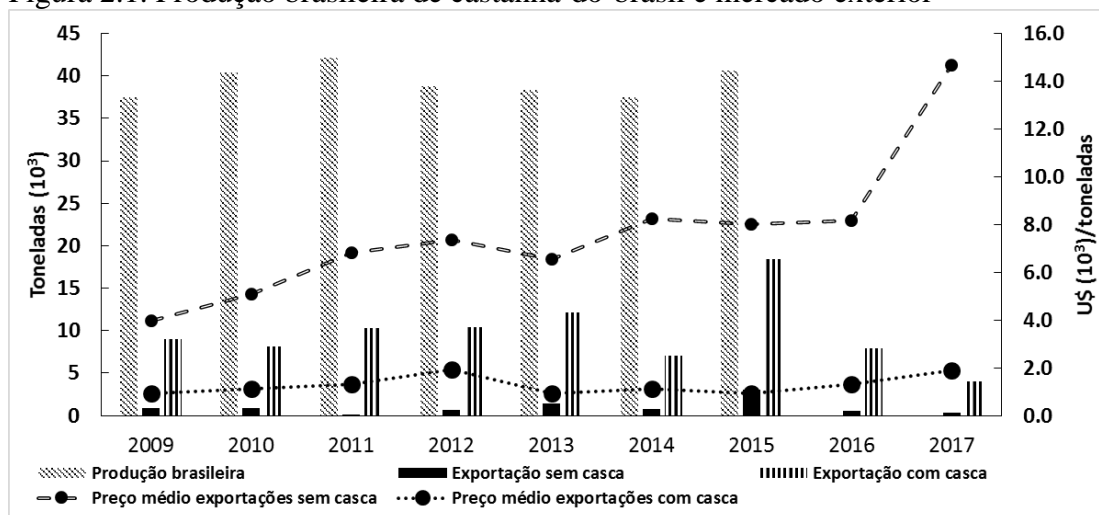
Conservação Internacional do Brasil. Esse estudo visou identificar e ressaltar os benefícios econômicos oriundos da biodiversidade e serviços ecossistêmicos brasileiros, avaliando os custos crescentes de sua perda, bem como as oportunidades geradas pela sua conservação e uso sustentável. Em seu relatório da fase I (Roma *et al.*, 2012), que analisou as lacunas para a continuidade do projeto, destaca-se a identificação de bom número de grupos de pesquisas e pesquisadores no Brasil atuantes na área, mas com uma produção científica de valoração dos serviços ecossistêmicos que não possibilita uma visão ampla do valor do capital natural brasileiro, além de apontar para a necessidade de considerável esforço na governança referente à gestão do conhecimento e das relações de diferentes atores.

2.5. CARACTERÍSTICAS MERCADOLÓGICAS E NUTRICIONAIS DAS PRINCIPAIS MATÉRIAS PRIMAS DOS ÓLEOS DA BIODIVERSIDADE BRASILEIRA

a. Castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*)

Conhecida popularmente no Brasil com o nome de castanha-do-pará, teve sua denominação definida como castanha-do-brasil, para efeito de comércio exterior, pelo decreto lei nº 51.209 (Brasil, 1961). Dados referentes à produção e comercialização brasileira da castanha-do-brasil no período 2009 a 2017 são apresentados na Figura 2.1, onde observa-se uma constância no volume produzido até 2015. Evidencia-se a valorização de produtos com agregação de valor, pois enquanto o preço da castanha sem casca teve o seu valor dobrado de 2019 a 2016 e com um pico no ano de 2107, a castanha com casca apresenta uma tendência de manutenção do valor.

Figura 2.1. Produção brasileira de castanha-do-brasil e mercado exterior



Fontes: IBGE (2017); MDIC (2017)

Tratando-se de um produto de fonte extrativista, o conhecimento da capacidade de extração de castanha-do-brasil depende de levantamentos florísticos que forneçam esses dados. Outro fator relevante é o entendimento do impacto que a coleta desses frutos pode desempenhar na manutenção da espécie e do ecossistemas onde estão inseridas. Diversos estudos (Bertwell *et al.*, 2018; Duchelle, Kainer e Wadt, 2014; Kainer *et al.*, 2006; Kainer, Wadt e Staudhammer, 2007; MORI, 1992; Paiva, Guedes e Funi, 2011; Peres e Baider, 1997; Perez *et al.*, 2003; Salomão, 2009; Thomas *et al.*, 2017; Tonini, 2013; Tonini, Costa e Kaminski, 2008; Tonini e Pedrozo, 2014; Wadt *et al.*, 2018; Wadt, Kainer e Gomes-Silva, 2005) avaliaram e quantificaram a abundância das castanheiras em matas nativas da Amazônia brasileira, sua produção, principais variáveis que influenciam na sua produção concomitantemente ao entendimento da ecologia dos castanhais indicando as melhores práticas para sua sustentabilidade, e uma gama de avaliações, considerações e perspectivas de diferentes aspectos que circundam a coleta extrativista considerando por um lado a conservação da espécie e do outro as populações que dela geram trabalho e renda. Vale ressaltar a importância de pesquisas que procurem entender a ecologia dos castanhais que indicarão as melhores práticas para sua sustentabilidade populacional e o possível aumento de sua produtividade (Wadt, Kainer e Gomes-Silva, 2005), potencializando os serviços ecossistêmicos prestados e a geração de trabalho e renda para os povos da floresta. De forma complementar o trabalho realizado por Wadt *et al.* (2018) indica que a coleta extrativista pode ocorrer tendo impacto controlado sobre a reprodução da espécie se os dispersores naturais tiverem acesso ilimitado aos recursos.

Existe uma enorme variabilidade na produção de castanhas devido as características de cada árvore, tais como diâmetro, altura (DAP), forma da copa, presença de polinizadores, condições bióticas e abióticas, além de fatores não naturais resultantes da ação entrópica, entre outras. Todavia, o acúmulo de conhecimento sobre a sua estrutura populacional na Amazônia ainda é insuficiente. A Embrapa através da Rede Kamukaia realiza um grande monitoramento da produção de castanheiras em parcelas permanentes localizadas em quatro estados brasileiros (Acre, Amapá, Mato Grosso e Roraima). Os dados para o período de 2007 a 2017 indicam a grande variação anual de produção em cada uma das parcelas, caracterizando uma oscilação natural, porém destaca-se a significativa queda de produção em todas as parcelas no ano de 2017, fato que justifica a forte alta do preço médio das exportações da castanha sem casca apresentada na Figura 2.1.

Na busca de dados de maior precisão do potencial extrativista da castanha-do-brasil, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) iniciou em 2014 o projeto intitulado “Mapeamento de Castanhais Nativos e Caracterização Socioambiental e Econômica de Sistema

de Produção de castanha-do-brasil na Amazônia” (MapCast). Além de quantificar os castanhais, o projeto tem o objetivo de realizar a caracterização socioambiental e econômica de sistemas de produção da castanha-do-brasil, colhendo informações importantes desde a produção até a comercialização do produto.

Com relação às qualidades como alimento, Yang (2009) realizou uma revisão que associa a castanha-do-brasil e os seus benefícios à saúde. O trabalho consolida as evidências relacionadas aos minerais e fito químicos presentes na castanha-do-brasil, assim como seus mecanismos e associações. Utilizando como base de dados o Banco de Dados Nacional de Nutrientes de Referência Padrão dos Estados Unidos – USDA, o autor compara a composição de macro nutrientes de dez tipos de amêndoas: nozes, pinhão, pistache, noz pecan, amendoim, macadamia, avelã, coco, castanha de caju, amêndoa e castanha-do-brasil. Com exceção do coco, que tem um percentual de água próximo a 50%, alterando proporcionalmente sua composição, as outras castanhas têm teor de água em uma faixa de 1,3 % a 5,3 %, proteínas de 7,9 % a 17,3 %, carboidratos de 9,9 % a 30,2 % e lipídeos de 43,8 % a 75,7 %. A castanha-do-brasil é constituída por 3,5 % de água, 12,3 % de carboidratos, 14,3 % de proteínas e 66,4 % de lipídeos totais, estando próxima aos limites superiores para as quantidades de proteína e lipídeos. O autor qualifica a castanha-do-brasil como boa fonte de nutrientes, sejam macro nutrientes, como citado anteriormente, mas também com relação aos micronutrientes, com destaque para o selênio, sendo o alimento com valor mais elevado, e com os seus efeitos correspondentes de benefício à saúde. Ainda neste trabalho foram avaliadas a composição de ácidos graxos, sejam saturados (SFA), monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA) de suas porções lipídicas, e a castanha-do-brasil apresentou cerca de 26,1 % de SFAs, 29,97 % de MUFAs, e 43 % de PUFA. Dentre as amêndoas estudadas, ela apresenta a distribuição mais homogênea entre MUFA e PUFA.

Santos (2012) compara a composição nutricional da castanha-do-brasil, tendo como fonte o trabalho de sete diferentes autores. Para o teor de lipídeos obtém valores dentro de um intervalo de 61 % a 67,3 %. Para as proteínas na faixa de 13,6 % a 19,9 % e, para os carboidratos, de 0,69 % a 17,1 %, estando os valores dentro das faixas do USDA.

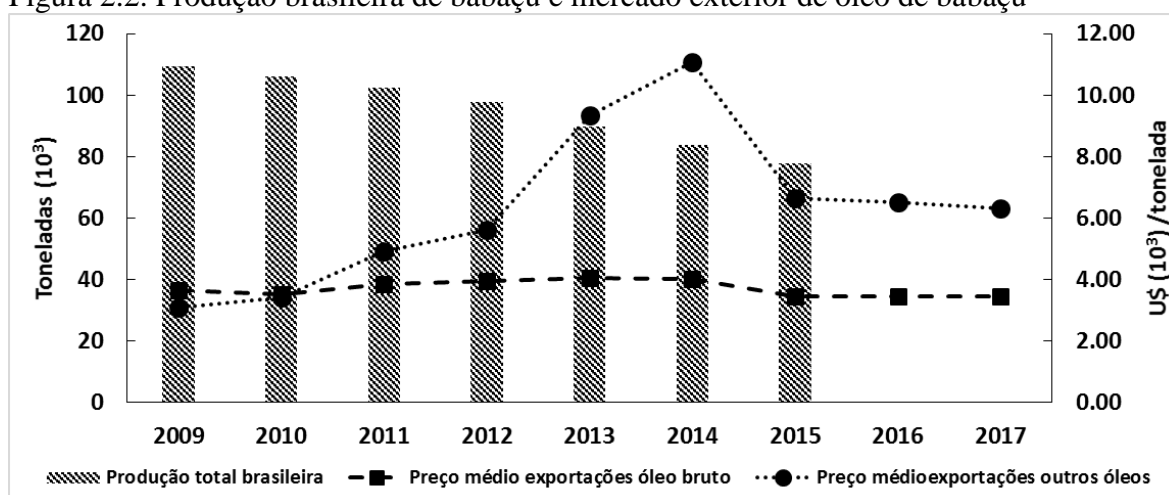
Após realizar a extração do óleo da castanha-do-brasil por dupla prensagem, Souza e Menezes (2004) avaliaram a qualidade nutricional da torta obtida com relação à presença de aflatoxinas, teor de selênio, umidade, lipídeos, cinzas, proteínas, rancidez, aminoácidos totais e livres, triptofano, fibras alimentares e carboidratos. Mesmo após as duas prensagens o teor de óleo da torta foi de 25,13 %. O teor de selênio encontrado nas amêndoas da castanha-do-brasil foi de 204 µg/100 g e não ultrapassou o máximo valor tolerável de ingestão de selênio/dia sem

riscos de efeitos adversos. Com relação ao teor de selênio as autoras compararam seus resultados com os obtidos por outros autores, evidenciando a grande variabilidade do teor influenciado pelos lotes oriundos de diferentes regiões. Para a torta os teores de selênio tiveram um aumento de 3,56 vezes. As autoras concluem que a torta tem teor satisfatório de fibra alimentar, é rica em aminoácidos essenciais com valores superiores ao padrão teórico da *Food and Agriculture Organization of the United Nations/FAO*. Com relação à variabilidade dos teores de selênio em castanhas individuais, Freitas *et al.* (2008) realizaram uma metanálise, encontrando diferenças significativas entre médias e variâncias nas diversas publicações consultadas. O limite diário de ingestão de selênio é de 400 µg/dia. Apenas 5,24 % das castanhas analisadas apresentaram valores superiores a esse, enquanto que 25,53 % apresentaram valores inferiores a 55 µg de selênio/castanha.

b. Babaçu (*Orbignya phalerata* ou *Attalea speciosa*)

Carrazza, Silva e Ávila (2012) com o objetivo de promover a reaplicação de tecnologias sustentáveis, identificaram a cadeia produtiva do babaçu como uma das mais representativas do extrativismo vegetal no Brasil, devido a sua abrangência (13 a 18 milhões de hectares em 279 municípios, situados em 11 Estados), suas potencialidades econômicas, sua importância para famílias que sobrevivem da agricultura de subsistência e forte mobilização social e política em favor do acesso livre aos babaçuais. O maior produtor de óleo de babaçu do Brasil é estado do Maranhão. Na Figura 2.2, que apresenta dados da produção e comercialização brasileira de amêndoas de babaçu e de óleo de babaçu, observa-se uma constante diminuição no volume produzido com uma redução média anual de 5,13 %, sendo que para o último triênio a tendência de redução se acentua. Na cadeia produtiva do babaçu os produtos de exportação são o óleo bruto e os denominados outros óleos, que correspondem ao óleo bruto com certificação orgânica (MDIC, 2017). Na Tabela 2.2, observa-se um forte crescimento no volume exportado dos óleos de babaçu no ano de 2009, seguido de uma tendência de estabilização no volume exportado do óleo bruto e de crescimento para o óleo certificado. Na mesma figura, ainda se observa uma constância no valor pago pela tonelada do óleo bruto, enquanto para o óleo certificado o valor pago por tonelada apresentou uma tendência de crescimento até 2014, uma queda e uma tendência de estabilização para o final do período. Assim como para a cadeia produtiva da castanha-do-brasil, evidencia-se a valorização de produtos com agregação de valor.

Figura 2.2. Produção brasileira de babaçu e mercado exterior de óleo de babaçu



Fontes: IBGE (2017); MDIC (2017)

Tabela 2.2. Quantidades exportadas de óleo de babaçu (ton.)

Ano	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Óleo bruto	63,72	100,84	115,63	72,10	100,81	129,61	101,00	101,48
Óleo orgânico	16,13	63,57	44,85	25,66	90,22	62,33	88,06	80,27

Fontes: IBGE (2017) e MDIC (2017)

A palmeira de babaçu produz frutos, também chamados de cocos, dispostos em cachos. A composição dos frutos e suas respectivas participações estão apresentadas na Tabela 2.3, sendo estes constituídos de epicarpo, mesocarpo, endocarpo e castanha. O epicarpo é formado por fibras resistentes, já o mesocarpo contém de 20 % a 25 % de amido. O endocarpo, também rico em fibras e maior constituinte do fruto, é matéria-prima para a fabricação de isolantes térmicos e para a produção de álcool metílico, ácido acético, alcatrão e carvão. As castanhas encontram-se inseridas no interior do endocarpo e constituem aproximadamente 6 % do fruto (Machado, Chaves e Antoniassi, 2006). A partir de diferentes trabalhos que avaliaram a composição em ácidos graxos do óleo de babaçu extraído de sua castanha, os autores observaram que esse óleo se caracteriza pela concentração acima de 40 % de ácido láurico e com concentrações próximas a 15 % dos ácidos mirístico e oleico, sendo que mais de 60 % da castanha é óleo. Devido à alta concentração de óleo nas castanhas o processo de extração se dá por prensagem. Os autores observaram que o óleo de babaçu tem como principal destino as indústrias de higiene e limpeza.



Figura 2.3. Fruto do babaçu

Tabela 2.3. Percentual das partes do fruto do babaçu.

Componente	Percentuais (%)
Epicarpo	15
Mesocarpo	20
Endocarpo	59
Castanha	6

Fonte: (Pinheiro e Frazao, 1995)

c. Buriti (*Mauritia flexuosa*)

Miranda e Rabelo (2008) descreveram as características do buriti, também conhecido como buriti do brejo, buritizeiro, muriti, palmeira dos brejos ou carandá guaçu, sendo uma palmeira monocaule, com frutos que contém epicarpo (casca) coberto por escamas córneas, mesocarpo (polpa) carnoso e endocarpo (tegumento) fino. Cada fruto possui uma semente com endosperma homogêneo e duro.

O buriti é uma alimento rico em tocoferóis (Albuquerque *et al.*, 2005; França *et al.*, 1999) e em carotenoides (Albuquerque *et al.*, 2005; Rosso, De e Mercadante, 2007) com significativo valor nutricional como antioxidantes e pro vitamina A, respectivamente. Os carotenoides são pigmentos naturais responsáveis pelas cores de amarelo a laranja ou vermelho de muitas frutas, hortaliças, crustáceos e alguns peixes. São também substâncias bioativas com efeitos benéficos à saúde e apresentam atividade pró-vitamínica A. Embora sejam micronutrientes presentes em níveis muito baixos ($\mu\text{g/g}$), os carotenoides estão entre os constituintes alimentícios mais importantes e com ampla distribuição na natureza. Entre aqueles que são mais pesquisados, encontram-se β -caroteno, α -caroteno e licopeno (Rodriguez-Amaya *et al.*, 2008).

Essas moléculas são termolábeis e, por esse motivo, muito sensíveis aos processos de extração e refino (Nawar, 1996). Os óleos vermelhos, tais como o óleo bruto de palma (Gunstone, 2005) e o óleo de polpa de buriti (Albuquerque *et al.*, 2003; França *et al.*, 1999; Mariath, Lima e Santos, 1989; Silva *et al.*, 2009), apresentam altas concentrações de carotenoides. Atualmente há uma grande procura por alimentos ricos em componentes nutracêuticos, com destaque para os carotenoides, sendo realizadas pesquisas para sua determinação analítica como reportado por SILVA *et al.* (2009), que caracterizou o óleo extraído da polpa do buriti.

Na composição do óleo da polpa do buriti, o ácido oleico representa cerca de 75 % (Albuquerque *et al.*, 2003), sendo classificado como óleo oleico, mesma classificação dada ao azeite de oliva, canola e amendoim. Os ácidos graxos monoinsaturados são reconhecidos pela

sua capacidade de prevenção do acúmulo de colesterol LDL (*Low Density Lipoprotein*) e de doenças cardiovasculares. O óleo de polpa de buriti apresenta teor de ácidos graxos monoinsaturados ligeiramente superior ao azeite de oliva e ao óleo de castanha-do-brasil. Já o teor de ácidos graxos saturados é comparável ao azeite de oliva, óleo de soja e castanha-do-brasil. Seu reduzido teor de ácidos graxos poli-insaturados, conforme pode ser visto na Tabela 2.4, confere a este óleo uma maior estabilidade oxidativa.

Silva *et al.* (2009), utilizando uma mistura de cinco diferentes amostras de óleo de polpa de buriti, sendo duas artesanais e três industriais, analisaram o conteúdo de tocoferóis, a estabilidade oxidativa e o perfil de ácidos graxos, apresentado na Tabela 2.4. Os autores concluem pela similaridade entre o óleo de polpa de buriti e o azeite de oliva, devido a sua composição em ácidos graxos e a sua alta estabilidade oxidativa.

Os valores para a composição em ácidos graxos do óleo de polpa de buriti apresentados nos dois artigos (Albuquerque *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2009) são próximos, sendo que suas diferenças são justificadas pela diferença de origem, resultado esperado para produtos oriundos de extrativismo.

Tabela 2.4. Composição (% em massa) do óleo de polpa de buriti em termos de insaturações

	Mono	Poli	Saturados
Albuquerque <i>et al.</i> (2003)	76,00	4,60	19,40
Silva <i>et al.</i> (2009)	74,98	5,98	19,04

Mesmo apresentando características nutraceuticas bastante interessantes, o uso do buriti ainda é pouco difundido no Brasil. O seu consumo restringe-se às populações do Norte e Centro-Oeste do país.

Melo (2008) fez uma avaliação das potencialidades tecnológicas do fruto do buriti considerando a sua totalidade, isto é, casca, polpa e semente. O autor observa a elevada relação resíduo/polpa e também apresenta dados da composição centesimal das suas diferentes partes (Tabelas 2.5 e 2.6, respectivamente).

Analisando a composição das diferentes partes observa-se, a alta concentração de óleo na polpa. Já para os resíduos (fibra, casca e semente), observa-se a baixa concentração proteica e alta concentração de fibras. A concentração lipídica nos resíduos indica a possibilidade de sua extração por solvente.

Carvalho (2011) também avaliou as partes do fruto do buriti e as comparou com outros resultados da literatura, obtendo valores em proporções próximas as de Melo (2008). A autora compara os métodos de extração artesanal, prensagem hidráulica descontínua e por

solvente com hexano do óleo da polpa do buriti sendo que os processos de prensagem e por solvente apresentaram rendimentos muito próximos com uma variação inferior a 10 %.

Tabela 2.5. Percentual das partes do fruto do buriti

Parte do Fruto	Percentuais (%)
Casca	19,00
Polpa	21,79
Fibra	16,12
Semente	43,09

Fonte: Melo (2008)

Tabela 2.6. Composição centesimal das partes do fruto do buriti

Determinações	Polpa	Farinha da Fibra	Farinha da Casca	Semente
Umidade	50,50 \pm 1,14	6,24 \pm 0,08	7,47 \pm 0,07	34,10 \pm 0,02
Lípídeos Totais	19,02 \pm 0,72	7,06 \pm 0,05	6,32 \pm 0,41	2,75 \pm 0,06
Proteínas	3,74 \pm 0,02	2,61 \pm 0,05	2,02 \pm 0,05	3,5 \pm 0,29
Carboidratos	26,11	79,71	80,98	57,52
Fibras Totais	22,76 \pm 0,43	71,73 \pm 0,64	74,97 \pm 1,70	----

Fonte: Melo (2008)

d. Outras oleaginosas

Na classificação utilizada pelo IBGE, além do babaçu, incluem-se na categoria de oleaginosas o cumaru (amêndoa), licuri (coquilho), oiticica (semente), pequi (amêndoa), tucumã (amêndoas), óleo resina de copaíba (*Copaifera langsdorffii*) e outras. A Tabela 2.7 apresenta os dados de extrativismo vegetal desses produtos para o período de 2009 a 2015.

Tabela 2.7. Produção extrativista de outras oleaginosas da biodiversidade (toneladas)

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Copaíba (óleo)	538	580	214	127	153	164	153
Cumaru (amêndoa)	97	95	103	93	91	103	97
Licuri (coquilho)	4654	4307	4213	3925	3760	3744	4072
Oiticica (semente)	250	37	64	401	15	16	12
Pequi (amêndoa)	5992	5786	7047	939	1544	1381	228
Tucum (amêndoa)	636	517	516	482	513	484	489
Outros	184	514	443	395	333	632	674

Fonte: IBGE (2017)

Apesar da pequena representatividade em quantidade produzida, quando comparado aos principais produtos (babaçu e castanha-do-brasil), as oleaginosas demonstram a grande diversidade de produtos existentes para a produção dos óleos da biodiversidade brasileira, podendo-se destacar ainda o murumuru (*Astrocaryum murumuru*), andiroba (*Carapa guianensis*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), patauá (*Jessenia bataua*), bacaba (*Oenocarpus distichus*), inajá (*Maximiliana regia*), tucumã (*Astrocaryum tucuma*), ouricuri (*Syagrus coronata*), ucuhuba (*Virola surinamensis*), açaí (*Euterpe oleracea*), pupunha (*Bactris*

gasipaes), indaia (*Attalea funifera*), oiticica (*Licania rigida*), macahuba (*Acrocomia spp*) e bacury (*Platonia insignans*)

2.6. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS: características e inovações tecnológicas

A extração de óleos vegetais a partir de polpa de frutas, sementes ou farelos tem o domínio dos processos mecânicos de prensagem e físico por uso de solventes, ou a combinação destes. Independentemente do processo de extração, os objetivos são a obtenção de um óleo ou gordura que mantenha ao máximo as suas qualidades originais, seja nutricional ou tecnológica, tenha alta produtividade com resultados econômicos e a produção de um resíduo sólido, torta, de boa qualidade nutricional e tecnológica (Wakelyn, Wan e Akoh, 2006). Historicamente, a etapa de extração era entendida como o coração do processo de obtenção de óleos vegetais (Karnofsky, 1949), posteriormente procurou-se a otimização do processo de obtenção de óleos vegetais, considerando todas as etapas integradas com foco na qualidade e quantidade de seus produtos (Anderson, 1996).

Muito se discute sobre qual o melhor método a ser empregado para a extração de óleos vegetais (Dijkstra e Segers, 2007; Kumar *et al.*, 2017; Wakelyn, Wan e Akoh, 2006), tendo como variáveis o tipo de solvente, o rendimento, a qualidade do óleo e do resíduo sólido e a sua constituição e as necessidades de etapas de pré-tratamento da matéria-prima. Tal definição depende das características e objetivos específicos do empreendimento que realizará o processo.

a. Extração de óleos vegetais por processos mecânicos

O azeite de oliva é um dos mais antigos óleos comestíveis manuseados pelo homem e a sua tecnologia de extração. Seu primeiro processo de extração foi pelo simples esmagamento manual sendo posteriormente substituído pelo processo de prensagem. Nas décadas de 70 e 80 do século XX sofreu uma grande mudança, quando ocorreu à substituição do sistema de prensagem pelo sistema contínuo de centrifugação de duas ou três vias, que utiliza centrífugas horizontais. Esse sistema representa mais de 90 % da capacidade de extração instalada no mundo, sendo que o sistema de prensagem praticamente desapareceu (Uceda, Jiménez e Beltrán, 2006).

O processo de prensagem mecânica contínua tipo expeller ainda é bastante utilizado para sementes oleaginosas com alto teor de óleo ou como etapa de preparo da matéria prima para a extração com solvente. A prensa contínua de rosca sem fim, proposta por Anderson no início do século XX, também conhecida como prensa expeller, é basicamente constituída por

um parafuso de Archimedes de volume decrescente contido dentro de um tambor drenado que ao aplicar pressão à matéria-prima extrai o óleo (Doosselaere, 2013). É o equipamento mais utilizado em oleaginosas com alto valor agregado e teor de óleo elevado, atendendo mercados específicos que demandam óleos que não tenham tido contato com solventes à base de hidrocarbonetos. São exemplos os óleos de gergelim, de coco (copra), assim como os de oleaginosas da biodiversidade brasileira. Para matérias-primas produzidas em maior escala, como as sementes de girassol e canola com alto teor de óleo, a prensagem é utilizada como etapa de preparo da matéria-prima para a extração com solvente, produzindo tortas com teores de óleo entre 15 e 20 % (Dijkstra e Segers, 2007). Para outros frutos com polpas oleosas, como o caso do buriti e principalmente da palma em grande escala, utiliza-se majoritariamente a prensa expeller. Em todos os casos citados, tanto para a prensagem quanto para as outras etapas dos processos de extração de óleos vegetais, existem características próprias e adequações tecnológicas inerentes à matéria-prima, não detalhadas aqui.

b. Extração de óleos vegetais por solvente

Em uma revisão histórica sobre a extração de óleos vegetais com solventes, Johnson e Lusas (1983) indicaram que a primeira patente para extração de óleos vegetais com solvente foi licenciada na França em 1856. Nos Estados Unidos, antes da década de 1930, óleos vegetais de oleaginosas eram obtidos por prensas, com alguns esforços na extração por solvente em processos contínuos em contracorrente, com origem na Alemanha na década de 1920. Goss (1946) já indicava a utilização do etanol como solvente na extração do óleo de soja, considerando a boa característica da torta produzida quando comparada à obtida na extração com hexano. O autor também indicava as dificuldades em evitar a diluição do etanol pela presença da água, demandando a retificação do álcool para reutilização no processo. O autor indicou a alta probabilidade de, em futuro não muito distante, este solvente ser usado comercialmente, pelo menos em pequena escala, para o processamento de soja. Hron, Koltun e Graci (1982), em uma revisão sobre a utilização de solventes de fontes renováveis para a extração de óleos vegetais, comparam o uso de álcoois em substituição ao hexano. Os autores indicam como vantagens na utilização de álcoois a baixa toxicidade, a grande segurança na operação industrial, redução de 25 % no consumo de energia com o uso de técnicas de recirculação, além da produção de óleos de alta qualidade, seja pela remoção de agentes antinutricionais ou pela possibilidade de produção de coprodutos. Como principais desvantagens apontam a menor capacidade de solubilização, a necessidade de utilização de

matérias-primas com baixo teor de água, com o intuito de minimizar a diluição do solvente, e a possibilidade da extração de outros compostos polares com necessidade posterior de refino.

A extração de óleos vegetais por solvente pode ser entendida como um processo que visa transportar materiais de uma fase sólida para uma fase líquida, isto é, separar a fração lipídica, ou óleo vegetal bruto, de uma mistura contendo proteínas e carboidratos. Esse processo envolve vários mecanismos: lixiviação, difusão e diálise. As operações que precedem a extração têm o objetivo de facilitar o contato do solvente com o óleo contido no interior da estrutura celular, rompendo suas paredes e a compartimentalização natural que retém o óleo. O mecanismo de transferência de massa é provavelmente regulado por fluxo capilar, sendo dependente da viscosidade do solvente e da miscela, e para o óleo que se mantém dentro das estruturas celulares, a transferência se dá por diálise, sendo dependente dos tamanhos moleculares do óleo e do solvente (Johnson e Lusas, 1983).

Para Dijkstra e Segers (2007) a escolha do melhor solvente ainda não está clara. Os autores analisaram o trabalho de Johnson e Lusas (1983), que lista diferentes alternativas de solventes, e sugerem exigências a serem cumpridas pelos solventes:

- Óleos e gorduras devem se dissolver no solvente de extração;
- O solvente deve penetrar nos poros da matéria sólida e levar a uma extração suficientemente rápida e completa do óleo;
- O solvente preferencialmente não deve extrair outros constituintes não lipídicos;
- A torta resultante deve conter baixos níveis de solvente residual e qualidade adequada;
- A miscela resultante deve permitir a separação do óleo a ser isolado;
- A recuperação do solvente para reutilização no extrator deve ser possível;
- A extração deve ser rentável significando que:
 - O líquido retido na torta seja o menor possível;
 - O calor de vaporização deve ser baixo;
 - Evitar-se a retificação do solvente.

Sob estas exigências, os autores identificam que as pesquisas e desenvolvimento na área de extração com solvente têm utilizado hexano, etanol, isopropanol e misturas destes solventes. Além dessas misturas, podem ser adicionados acetona ou ácido acético para extração de outros compostos minoritários. Apesar do hexano ser o solvente mais empregado comercialmente na extração de óleos vegetais, com um processo bem estabelecido na indústria de óleos, seu uso vem sendo questionado devido à sua inflamabilidade e por ser obtido de fonte não renovável, além de sua toxicidade (Fine *et al.*, 2013).

Comparado ao hexano, o etanol tem como pontos fortes o seu maior ponto de fulgor, ser um solvente de grau alimentício e ser obtido de fontes renováveis. Como desafios tecnológicos que possam trazer uma maior competitividade ao etanol destacam-se a sua maior polaridade, que possibilita a extração de substâncias polares, como fosfolipídios, que deverão ser removidos na etapa de refino, ou ainda a sua maior temperatura de ebulição, que pode significar em um maior gasto energético na remoção do solvente (Moreau, 2005). Já nos anos 80 Johnson e Lusas (1983) destacavam que o alto preço do etanol em relação aos hidrocarbonetos e o alto calor latente de vaporização seriam pontos determinantes para sua não utilização em grande escala, porém os autores destacam que preços mais competitivos, possibilidade de recuperação do solvente sem a necessidade de destilação e condições econômicas competitivas para produtos renováveis realimentavam o interesse na utilização do etanol. Na atualidade se apresentam outras questões que complementam as já citadas. Fine *et al.* (2013) apontaram questões como o esgotamento dos recursos petrolíferos, a regulamentação do parlamento europeu que limita a lista dos solventes utilizados para a extração de produtos alimentícios e o desejo do consumidor de ter produtos eco-amigáveis, dando à química sustentável a legitimidade do seu desenvolvimento.

Chin *et al.* (1990), Hojilla-Evangelista e Johnson (2002) e Kwiatkowski e Cheryan (2002) realizaram estudos da extração sólido-líquido utilizando etanol como solvente para obtenção do óleo de milho. De maneira geral, os autores observaram que a utilização de etanol anidro em relação ao etanol hidratado aumenta o rendimento da extração. Estudos da extração sólido-líquido utilizando etanol como solvente para obtenção de óleos vegetais realizados por Capellini (2013); Oliveira *et al.* (2012); Rodrigues e Oliveira (2010) e Sawada (2012) demonstram a influência da temperatura e do grau de hidratação do etanol no rendimento do processo.

2.7. OLHANDO ALÉM: DESAFIOS, OPORTUNIDADES E EXEMPLOS

É característica dos produtos florestais não madeireiros (PFNM) a coleta extrativista, demandando um grande esforço e custo de mão de obra e, dependendo da matéria-prima e da região de coleta, uma baixa disponibilidade e um mercado escasso. Além das dificuldades mercadológicas, Shanley *et al.* (2012) destacam a falta de dados estatísticos que quantificam a real produção e geração de renda oriunda do mercado de PFNM, fato que dificulta o desenvolvimento da cadeia produtiva, a criação de políticas públicas específicas, resultando na marginalização desse mercado. Quando os extrativistas não estão organizados em

cooperativas ou associações, eles têm que comercializar isoladamente sua produção, tendo na maioria das vezes como única opção intermediários, reduzindo as possibilidades de obtenção de melhores preços. São muitos os atores presentes nessa cadeia produtiva, de diferentes categorias e tamanhos, quais sejam: extrativistas, intermediários, cooperativas e associações, organizações não governamentais, organismos estatais dos três níveis de poder das esferas executiva e legislativa, indústrias produtoras e transformadoras, com destaque para as indústrias de grande e médio porte da área de cosméticos e higiene pessoal. A organização de toda essa cadeia, com a complexidade de interações existentes, demanda um arcabouço institucional, legal e de relações de confiança que incentive os atores a superarem as dificuldades presentes pela própria natureza da atividade extrativista, que visa às sustentabilidades social, ambiental e econômica.

Como exemplo de ação que ainda não alcançou os resultados esperados, Saccaro Jr (2011) cita o Centro de Biotecnologia da Amazônia - CBA, em Manaus, no âmbito do Programa Brasileiro de Ecologia Molecular para o Uso Sustentável da Biodiversidade – PROBEM. O autor indica que a desvinculação entre iniciativas governamentais executadas por diferentes órgãos e, principalmente, a dificuldade de definição dos arranjos políticos e institucionais adequados, resultaram na subutilização de uma interessante estrutura de pesquisa. Alterar esse quadro é um desafio que envolve os ministérios do Meio Ambiente (MMA), do Desenvolvimento, Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC) e da Ciência, Tecnologia e Inovações e Comunicações (MCTIC), aos quais o CBA está vinculado, além dos demais atores da cadeia produtiva. Ainda no campo científico e tecnológico, a criação do Sistema de informação sobre a biodiversidade brasileira - SiBBR (MCTIC, 2017), plataforma online que pretende reunir a maior quantidade de dados e informações existentes sobre a biodiversidade do Brasil, possibilita um ambiente que favorece o cruzamento de dados de temas como uso, conservação, saúde, monitoramento e coleções biológicas, o que facilita e articula ações intersetoriais e interdisciplinares.

Por outro lado, como exemplo de articulação intersetorial, tem-se o arranjo institucional capitaneados pelo Escritório de Inovação Tecnológica da Universidade Federal de Mato Grosso (EIT-UFMT), em conjunto com a Cooperativa dos Pescadores e Artesãos do Pai André e Bonsucesso (COORIMBATÁ) e ARCA Multincubadora. Em conjunto com outras organizações, desenvolve a tecnologia social “Sistema Integrado de Inovação Tecnológica e Social - SITECS” (Arakaki *et al.*, 2012), que por meio de diferentes projetos, pesquisas científicas e tecnológicas e programas de extensão universitária, desenvolve ações com foco na promoção de melhores condições de vida para a população e maior competitividade da

economia regional. Para o desenvolvimento da cadeia produtiva da sociobiodiversidade no Território da Cidadania da Baixada Cuiabana, são desenvolvidas ações com a finalidade de gerar renda para as famílias agroextrativistas, ribeirinhos e dar sustentabilidade aos seus empreendimentos econômicos solidários. Com esse intuito, várias entidades articulam-se em rede de forma a possibilitar que o trabalho extrativista dessas comunidades, de coleta e beneficiamento dos produtos da sociobiodiversidade, tenham garantia de comercialização. Os principais produtos de coleta e beneficiamento são o babaçu e o cumbaru, servindo como complemento das atividades familiares na sua busca de garantias de sobrevivência econômica e alcance de soberania alimentar nas épocas de entressafra agrícolas. Esses resultados podem ser potencializados com um maior beneficiamento das matérias-primas, resultando em produtos mais elaborados, com maior valor agregado. A Cooperativa COORIMBATÁ é um caso especial, pois conta com a figura do Pesquisador Cooperado, reconhecida como Tecnologia Social pela Rede de Tecnologia Social (RTS), foi empresa incubada e hoje é empresa graduada pela ARCA Multincubadora. São filiadas à COORIMBATÁ, a Cooperativa Agropecuária Varzeagrandense (COOPERGRANDE) e a Associação dos Pequenos Produtores Rurais da Comunidade Imbê do Município de Poconé (ASPPRUCI). A COOPERGRANDE é uma cooperativa de assentados da reforma agrária e a ASPPRUCI é uma associação de uma comunidade quilombola. Este tipo de articulação é única no Território da Cidadania da Baixada Cuiabana e reflete os avanços possibilitados pela articulação em rede, promovidos pelo SITECS.

Em outro campo de atuação, porém com grande potencial de desenvolvimento e diferenciação, baseado na biodiversidade brasileira, está a indústria farmacêutica, especificamente na área de fitoterápicos. Assim como a indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, a indústria farmacêutica é fortemente dependente da pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I). Analisando a relação entre pesquisa básica e o processo de aprendizagem nas empresas, Pavitt (1993) concluiu que os setores industriais baseados em ciência se caracterizam pela importância e aproximação entre os seus próprios laboratórios e departamentos de PD&I, com os da ciência pública e de seus fornecedores, sendo estas as principais fontes de conhecimento para a inovação de processos e produtos. No Brasil, no ano de 2016, as indústrias do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos investiram 2 % de seu faturamento líquido em PD&I, percentual que vem se repetindo na última década e que coloca o setor na segunda posição do ranking nacional (ABIHPEC - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, 2017). No setor farmacêutico, Gonçalves e Pinho (2012) analisaram os dados da Pesquisa de Inovação Tecnológica – Pintec, realizado com 485

indústrias do setor instaladas no Brasil, para o período entre 2006 e 2008, e concluíram que apesar de 75 % das empresas desenvolverem inovações em produtos e 69 % em processos, apenas 6 % das inovações em produtos tinham alcance mundial. Com relação aos investimentos em PD&I, a pesquisa indica a aplicação média de 1,4 % do faturamento líquido das indústrias. Neste mesmo trabalho os autores realizaram pesquisa de campo com as 6 maiores indústrias de capital nacional e observaram que todas investiram em PD&I, com valores que variaram de 2 a 7,5 % do faturamento bruto, enquanto as empresas multinacionais instaladas no Brasil realizaram esforços inovativos locais muito limitados. Além disso, destaca-se que todas as empresas de capital nacional pesquisadas possuem parcerias de P, D&I com universidades e institutos de pesquisas brasileiros. Este resultado é semelhante ao obtido por Teixeira (2014), que analisou as 10 maiores empresas farmacêuticas de capital nacional e concluiu que o investimento médio em PD&I por essas empresas foi de 6 % de seu faturamento líquido.

Em empresas inseridas em setores que demandam fortes investimentos em P,D&I se torna fundamental para sua sobrevivência, manutenção da competitividade a criação de alianças (Lane e Lubatkin, 2016). Particularmente para o caso brasileiro, onde o porte das empresas e suas respectivas áreas de PD&I ainda são pouco desenvolvidas, mais relevantes se tornam as parcerias e alianças entre as empresas, universidades e institutos de pesquisa, uma vez que a partir da Lei de Inovação (Brasil, 2004), criou-se um ambiente jurídico institucional de maior estabilidade.

A biodiversidade brasileira, particularmente na disponibilidade de derivados de origem vegetal (óleos, extratos, tinturas, etc.), possibilita um grande potencial de desenvolvimento e diferenciação para as indústrias brasileiras em ambos os setores, seja o farmacêutico, destacadamente no desenvolvimento de fitoterápicos, quanto para o de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, além da agregação de valor e apelo comercial trazido pelo tema da sustentabilidade. Vale destacar que o primeiro medicamento desenvolvido com tecnologia 100 % nacional, isto é, que vai desde as pesquisas básicas para identificação do princípio ativo até sua autorização para comercialização, foi um anti-inflamatório fitoterápico criado a partir da erva baleeira (*Cordia verbenácea*). Ampliando o olhar para além da indústria e focando nas potencialidades de desenvolvimento de toda a cadeia produtiva da biodiversidade, o Brasil também dispõe da Política Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos (Brasil, 2006), que possibilitou à Anvisa implementar uma regulamentação diferenciada e que gera valor de mercado aos fitoterápicos (Capanema e Palmeira Filho, 2007) e da Lei 13.123 (Brasil, 2015), que procura impedir a biopirataria e possibilitar a repartição de

benefícios, como marcos regulatórios que objetivam dispersar por diferentes setores e classes sociais os resultados socioeconômicos obtidos da utilização da biodiversidade brasileira.

O desenvolvimento da indústria farmacêutica brasileira foi fortemente influenciado por políticas públicas que regulamentaram o setor. Como marcos relevantes dessa influência destacam-se: a Lei de Propriedade Industrial, aprovada em 1996 (Brasil, 1996b), que seguiu as orientações estabelecidas pela Organização Mundial do Comércio - OMC no Acordo TRIPS (Trade - Related Aspects of Intellectual Property Rights) e estabeleceu que as patentes internacionais, em todos os setores, passavam a vigorar também no Brasil seguindo as regras e prazos estabelecidos pela OMC (WTO, 1994); a Política Nacional de Medicamentos (MS, 1998), que seguindo as diretrizes da Organização Mundial de Saúde – OMS, estabelece a relação de medicamentos essenciais, reorienta a assistência farmacêutica, estimula à produção de medicamentos e a sua regulamentação sanitária, que se efetiva com a criação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA; por fim, pode-se citar a Lei do Medicamento Genérico (Brasil, 1999), que criou esse tipo de medicamento no mercado brasileiro e dispôs sobre a utilização de nomes genéricos em produtos farmacêuticos, além de outros decretos presidenciais e resoluções da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, que intensificaram a fiscalização do controle de qualidade dos medicamentos, seguindo padrões internacionais, e a regulamentação de toda cadeia farmacêutica. Capanema e Palmeira Filho (2007) concluem que todo esse arcabouço legal proporcionou uma maior garantia à qualidade dos fármacos produzidos e comercializados no Brasil, o que forçou as indústrias brasileiras a investirem em adequações tecnológicas, sejam estruturais, de processos ou de produtos. De outro lado, Gonçalves e Pinho (2012) mostraram resultados ambíguos para a indústria farmacêutica nacional, que por um lado vem tendo acúmulo de capital e apresentando uma ampliação no esforço tecnológico, por outro continua centrada em ativos comerciais de baixo desenvolvimento tecnológico, principalmente proporcionados pelos medicamentos genéricos que são muito significativos nos portfólios da maior parte das indústrias nacionais.

Estes exemplos indicam que a correta utilização da biodiversidade brasileira, isto é, que possibilite sua utilização e manutenção, poderá desempenhar um importante papel indutor de sinergia entre arranjos produtivos locais do interior do Brasil, com pesquisas científicas que viabilizem sua utilização, e indústrias nacionais, possibilitando o desenvolvimento de cadeias produtivas completas, alicerçadas em conceitos de uma nova bioeconomia.

2.8. PROPOSIÇÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DA CADEIA PRODUTIVA DA BIODIVERSIDADE BRASILEIRA A PARTIR DE SEUS ÓLEOS VEGETAIS

A utilização equilibrada da biodiversidade brasileira, considerando os aspectos ambientais, sociais e econômicos, poderá desempenhar um papel inovador e de vanguarda para a sociedade brasileira na construção de uma nova bioeconomia mundial, que tem como grande desafio conciliar a melhoria da qualidade de vida das pessoas da base da pirâmide social com a redução dos impactos ambientais (Fukayama, 2013). Indo além dos negócios sociais propostos por Yunus (2010) e a partir da biodiversidade brasileira, podem-se criar arranjos produtivos sociais que integrem cooperativas e associações de comunidades locais, universidades e institutos de pesquisas, indústrias e instituições governamentais. Com essa perspectiva, a biodiversidade brasileira torna-se um eixo estratégico de desenvolvimento sustentável para o país. Nesse contexto, apesar do grande avanço na consolidação de políticas públicas sobre o tema da biodiversidade, ocorrido nas últimas duas décadas, ainda se fazem necessários importantes ajustes para a transversalidade do tema. Apesar da existência da Política Nacional da Biodiversidade, os temas da conservação e da produção são tratados separadamente, com diferentes ministérios responsáveis por cada tema, MMA e MAPA, respectivamente.

Caracterizados pela sazonalidade e dispersão territorial, os PFNM devem constituir, estrategicamente, um único arranjo produtivo a partir de suas unidades extrativistas multipropósito, com ramificações posteriores para os diferentes setores industriais ou de serviços. Nesse sentido, os óleos vegetais tornam-se fortes indutores das unidades extrativistas, possibilitando que a agregação de valor de outros PFNM parta de uma estrutura produtiva já consolidada e que possa, dessa forma, aumentar a sustentabilidade econômica do empreendimento pela diversificação de produtos.

Observando o processo de expansão mundial do azeite de oliva, identificam-se as três principais frentes de ação: políticas públicas de apoio à cadeia produtiva; pesquisa de desenvolvimento tecnológico, com destaque para a mudança do processo de extração na década de 1970; marketing, com a disseminação das qualidades da dieta mediterrânea.

Para os óleos vegetais da biodiversidade, o desenvolvimento de ciência e tecnologia adequado às características dos empreendimentos se torna fundamental. Equipamentos e processos em batelada, multiuso e de pequena escala, com rendimentos compatíveis com os de escala industrial, se tornam necessários. Exemplos da viabilidade desse tipo de tecnologia podem ser observados nas indústrias de óleos essenciais ou ainda nas indústrias processadoras

de óleo de palma, que para o óleo de palmiste utilizam equipamentos em batelada e de pequena escala para o processo de desodorização.

A utilização do SiBBR deve ser coordenada e incentivada para o compartilhamento de conhecimento e tecnologias que atendam a essa cadeia produtiva.

O salto verde (“green leap”), proposto por Hart (2010), pode surgir de tecnologias cocriadas por membros do arranjo produtivo social em parceria com as comunidades locais, gerando soluções de baixo para cima com uma menor imposição tecnológica do que as de cima para baixo (Fukayama, 2013). Nesse sentido, o desenvolvimento e a reaplicação de tecnologias sociais, tais como do pesquisador cooperado, poderão contribuir na construção de relações de confiança, que são necessárias e fundamentais nesse contexto.

No campo mercadológico e de marketing, os óleos vegetais da biodiversidade já carregam um diferencial trazido pelas questões ambientais e de sustentabilidade. Duchelle, Kainer e Wadt (2014) avaliaram os benefícios socioeconômicos da certificação da castanha-do-brasil, indicando que no Brasil, em comparação a Peru e Bolívia, é o de menor impacto, por outro lado indicando que as situações dos países vizinhos indicam as possibilidades de desenvolvimento no Brasil. Desta forma, a criação de um selo específico para os produtos da sociobiodiversidade brasileira, que se inspire, por exemplo, no modelo proposto pelo selo ambiental alemão Blue Angel (Blue Angel, 2017), poderá ser um importante instrumento de valorização e divulgação. A divulgação dos benefícios à saúde e as qualidades e possibilidades da culinária e gastronomia a partir desses óleos poderão ser estratégias importantes de divulgação.

2.9. AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com apoio da FAPESP (2014/21252-0, 2016/10636-8), do CNPq (406856/2013-3, 305870/2014-9, 309780/2014-4) e da CAPES (PROEX - 2952/2011). Sampaio Neto agradece a Universidade Federal de Mato Grosso e a CAPES pela bolsa de estudo através do programa pró-doutoral.

2.10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIHPEC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, P. E C. **Panorama do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos - Resultados 2016.** São Paulo, SP: [s.n.]. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2017/>>.

ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Pesquisa de Capacidade Instalada da Indústria de Óleos Vegetais - 2014**. São Paulo, SP: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE>>.

AICA - AGENCIA DE INFORMACIÓN Y CONTROL ALIMENTARIOS. **Información de Mercados Azeite**. Disponível em: <https://servicio.mapama.gob.es/InformacionMercado_Aica/Inicio.aao>.

ALBUQUERQUE, M. L. S. *et al.* Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. **Vibrational Spectroscopy**, v. 33, p. 127–131, 2003.

ALBUQUERQUE, M. L. S. *et al.* Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6a, p. 1113–1117, dez. 2005.

ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology. *In*: HUI, Y. H. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5th. ed. New York: John Wiley & Son, 1996. p. 10–17.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. . 2005, p. 373, seção 1, Diário Oficial da União.

ARAKAKI, A. H. *et al.* Sistema Integrado de Inovação Tecnológica Social: programa de incubação de empreendimentos econômicos solidários EIT-UFMT. **Interações (Campo Grande)**, v. 13, n. 1, p. 59–68, 2012.

BERTWELL, T. D. *et al.* Are Brazil nut populations threatened by fruit harvest? **Biotropica**, v. 50, n. 1, p. 50–59, 2018.

BLUE ANGEL. **Blue Angel - The german ecolabel**. Disponível em: <<https://www.blauer-engel.de/en/our-label-environment>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

BRASIL. Decreto nº 51.209, de 18/08/1961. Aprova as novas especificações para classificação e fiscalização da exportação da “Castanha do Brasil”. . 1961, p. 7523, seção 1, Diário Oficial da União.

____. Decreto-lei nº 79, de 19/12/1966. Institui normas para a fixação de preços mínimos e

execução das operações de financiamento e aquisição de produtos agropecuários e adota outras providências. . 1966, p. 14731, seção 1, parte 1, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 1.946, de 28/06/1996. Cria o Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar - PRONAF, e dá outras providências. . 1996 a, p. 11854, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 9.279, de 14/05/1996. Regula direitos e obrigações relativos à propriedade industrial. . 1996 b, p. 8353, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 9.787, de 10/02/1999. Dispõe sobre a vigilância sanitária, estabelece o medicamento genérico, dispõe sobre a utilização de nomes genéricos em produtos farmacêuticos e dá outras providências. . 1999, p. 1, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 4.339, de 22/08/2002. Institui princípios e diretrizes para a implementação da Política Nacional da Biodiversidade. . 2002, p. 2, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 10.696 de 2/07/2003. Dispõe sobre a repactuação e o alongamento de dívidas oriundas de operações de crédito rural, e dá outras providências. . 2003, p. 1, Diário Oficial da união.

____. Lei nº 10.973, de 2/12/2004. Dispõe sobre incentivos à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo e dá outras providências. . 2004, p. 2, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 5.813, de 22/06/2006. Política Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos. . 2006, p. 2, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 6.040, de 7/02/2007. Institui a Política Nacional de Desenvolvimento Sustentável dos Povos e Comunidades Tradicionais. . 2007, p. 316, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 11.775, de 17/09/2008. Institui medidas de estímulo à liquidação ou regularização de dívidas originárias de operações de crédito rural e de crédito fundiário. . 2008, p. 9, Diário Oficial da união.

____. Lei nº 11.947, de 16/06/2009. Dispõe sobre o atendimento da alimentação escolar e do Programa Dinheiro Direto na Escola aos alunos da educação básica. . 2009, p. 2, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 7.775, de 4/07/2012. Regulamenta o art. 19 da Lei no 10.696, de 2/07/2003. . 2012 a, p. 3, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 12.651, de 25/05/2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa. . 2012 b, p. 1, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 13.123, de 20/05/2015. Dispõe sobre o acesso ao patrimônio genético, sobre a proteção e o acesso ao conhecimento tradicional associado e sobre a repartição de benefícios para conservação e uso sustentável da biodiversidade. . 2015, p. 1, Diário Oficial da União.

CAPANEMA, L. X. D. L.; PALMEIRA FILHO, P. L. **Indústria farmacêutica brasileira: reflexões sobre sua estrutura e potencial de investimentos**. Rio de Janeiro, RJ: BNDES, 2007.

CAPELLINI, M. C. **Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes Alcoólicos : Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na Composição do Óleo**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L.; ÁVILA, J. C. C. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. Brasília-DF: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

CARVALHO, C. O. **Comparação entre métodos de extração do óleo de mauritia flexuosa L.f. (arecaceae - buriti) para o uso sustentável na reserva de desenvolvimento tupé: rendimento e atividade antimicrobiana**. [s.l.] Universidade do Estado do Amazonas, 2011.

CHIEN, J. T. *et al.* Oil extraction of dried ground corn with ethanol. **The Chemical Engineering Journal**, v. 43, p. B103–B113, 1990.

CIAPO. CÂMARA INTERMINISTERIAL DE AGROECOLOGIA E PRODUÇÃO ORGÂNICA. **Plano Nacional de Agroecologia e Produção Orgânica - PLANAPO**. Brasília, DF: CIAPO, 2013. v. 1

DAVENPORT, R. B. *et al.* A policy mix to prevent a non-commons tragedy for collective forest reserves in agrarian settlements in northwest Mato Grosso. **Revista de Economia Contemporânea**, v. 20, n. 3, p. 405–429, 2016.

DIJKSTRA, A. J.; SEGERS, J. C. Production and refining of oils and fats. *In*: GUNSTONE, F.

D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. (Eds.). . **The Lipid Hand Book with CD**. 3rd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 143–262.

DOOSSELAERE, P. VAN. Production of Oils. *In*: HAMM, W.; HAMILTON, R. J.; CALLIAUW, G. (Eds.). . **Edible oil processing**. 2^a ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2013. p. 55–96.

DUHELLE, A. E.; KAINER, K. A.; WADT, L. H. O. Is Certification Associated with Better Forest Management and Socioeconomic Benefits? A Comparative Analysis of Three Certification Schemes Applied to Brazil Nuts in Western Amazonia. **Society and Natural Resources**, v. 27, n. 2, p. 121–139, 2014.

ESCOBAL, J.; ALDANA, U. Are nontimber forest products the antidote to rainforest degradation? Brazil nut extraction in Madre De Dios, Peru. **World Development**, v. 31, n. 11, p. 1873–1887, 2003.

FINE, F. *et al.* Agro-solvents for the oilseed extraction. **OCL**, v. 20, n. 5, p. A502, 2013.

FRANÇA, L. F. *et al.* Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, p. 247–256, 1999.

FREITAS, S. C. *et al.* Meta-análise do teor de selênio em castanha do Brasil. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 1, p. 54–62, 2008.

FUKAYAMA, M. Inovação e Tecnologia nos Negócios com Impacto Social. *In*: BARK, E. *et al.* (Eds.). . **Negócios com impacto social no Brasil**. São Paulo, SP: Peirópolis, 2013. p. 170–186.

GONÇALVES, M. C. B.; PINHO, M. Estratégias tecnológicas em transformação: um estudo da indústria farmacêutica brasileira. **Gestão da Produção**, v. 19, n. 2, p. 405–418, 2012.

GOSS, W. H. Solvent extraction of oilseeds. **Oil & Soap**, v. 23, p. 348–354, 1946.

GUNSTONE, F. D. Vegetable oils. *In*: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6th. ed. New York: John Wiley & Son, 2005. p. 213–268.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. Occurrence and Characterisation of Oils and Fats. *In*:

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. (Eds.). . **The lipid handbook with CD-ROM**. 3rd. ed. [s.l.] CRC Press, 2007. p. 37–142.

HART, S. L. **Capitalism at the crossroads: Next generation business strategies for a post-crisis world**. 3^a ed. Upper Saddle River, NJ: Wharton School Pub., 2010.

HARWOOD, L. J.; APARICIO, R. **Handbook of olive oil: analyses and properties**. Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, 2000.

HOJILLA-EVANGELISTA, M. P.; JOHNSON, L. A. Factors affecting oil extraction/water adsorption in sequential extraction processing of corn. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 815–823, 2002.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P.; GRACI, A. V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 59, n. 9, p. 674A–684A, 1982.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTATÍSTICA. **Censo Agropecuário 2006 – Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2009.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

IOC - INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL. **Mission statement**. Disponível em: <<http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/100-mission-statement>>. Acesso em: 2 jan. 2018.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, p. 229–242, 1983.

KAINER, K. A. *et al.* Liana loads and their association with *Bertholletia excelsa* fruit and nut production, diameter growth and crown attributes. **Journal of Tropical Ecology**, v. 22, n. 2, p. 147–154, 2006.

KAINER, K. A.; WADT, L. H. O.; STAUDHAMMER, C. L. Explaining variation in Brazil nut fruit production. **Forest Ecology and Management**, v. 250, n. 3, p. 244–255, 2007.

KARNOFSKY, G. The Mechanics of Solvent Extraction. **JAOCs, Journal of the American**

Oil Chemists' Society, p. 570–574, 1949.

KIRITSAKIS, A.; MARKAKIS, P. Olive Oil: A Review. **Advances in food research**, v. 37, p. 453–482, 1987.

KUMAR, S. P. J. *et al.* Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. **Chemistry Central Journal**, v. 11, n. 9, 2017.

KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 825–830, 2002.

LANE, P. J.; LUBATKIN, M. Relative Absorptive Capacity and Interorganizational Learning. **Strategic Management Journal**, v. 19, p. 461–477, 2016.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, p. 463–470, 2006.

MAPA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E DO ABASTECIMENTO. Instrução Normativa nº 01, de 30 de janeiro de 2012. Regulamento técnico do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva. . 2012, p. 1, seção 1, Diário Oficial da União.

MARIATH, J. G. R.; LIMA, M. C. C.; SANTOS, L. M. P. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 49, p. 849–853, 1989.

MCTIC - MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES. **Sistema de Informação sobre a biodiversidade brasileira - SiBBr**. Disponível em: <<http://www.sibbr.gov.br/>>. Acesso em: 10 fev. 2018.

MDA. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO; MDS. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO SOCIAL; MMA. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. PORTARIA INTERMINISTERIAL MDA, MDS e MMA nº 239 de 21/07/2009. . 2009, p. 1–6, Diário Oficial da União.

MDIC - MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. **COMEX STAT**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

MELO, W. S. **Avaliação Tecnológica da Potencialidade do fruto Buriti (*Mauritia flexuosa*)**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2008.

MIRANDA, I. P.; RABELO, A. **Guia de identificação de palmeiras de Porto de Trombetas**. Belem, PA: Editora INPA, 2008.

MMA. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Banco de dados de compradores de produtos da sociobiodiversidade**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/desenvolvimento-rural/sociobiodiversidade/banco-de-dados/item/10518>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Apoio a consolidação de cadeias de valor de óleos vegetais relevantes para povos e comunidades tradicionais da Amazônia. Etapa 1: Diagnóstico das principais cadeias de óleos vegetais da Amazônia**. Brasília-DF: [s.n.].

MOREAU, R. A. Corn Oil. *In*: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6th. ed. New Jersey: Wiley, 2005. p. 149–172.

MORI, S. The Brazil nut industry: past, present, and future. *In*: PLOTKIN, M.; FAMOLARE, L. (Eds.). . **Sustainable harvest and marketing of rain forest products**. Washington: Island Press, 1992. p. 241–251.

MS. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 3.916, de 30/10/1998. Política Nacional de Medicamentos. . 1998, p. 18–22, seção 1, Diário Oficial da União.

NAVARRO, A. L. Tendencias de futuro en la producción y la industria del aceite de oliva (1). **Distribución y Consumo**, v. 10, n. 54, p. 53–96, 2000a.

____. Las cooperativas en la cadena del aceite de oliva: estrategias y perspectivas. **REVESCO. Revista de estudios Cooperativos**, v. 72, 2000b.

NAWAR, W. W. Chemistry. *In*: HUI, Y. H. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 5th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 397–425.

OLIVEIRA, C. M.; GARVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 418–427, 2012.

OLIVEIRA, R. *et al.* Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice

bran oil extracted with ethanol - A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 1, p. 22–31, 2012.

PAIVA, P. M.; GUEDES, M. C.; FUNI, C. Brazil nut conservation through shifting cultivation. **Forest Ecology and Management**, v. 261, n. 3, p. 508–514, 2011.

PAVITT, K. What do firms learn from basic research? *In*: FORAY, D.; FREEMAN, C. (Eds.). **. Technology and the Wealth of Nations: The Dynamics of Constructed Advantage**. New York: St. Martin's Press, 1993. p. 29–40.

PERES, C. A.; BAIDER, C. Seed dispersal, spatial distribution and population structure of Brazilnut trees (*Bertholletia excelsa*) in southeastern Amazonia. **Journal of Tropical Ecology**, v. 13, n. 4, p. 595–616, 1997.

PEREZ, C. A. *et al.* Demographic threats to the sustainability of Brazil nut exploitation. **Science**, v. 302, n. 5653, p. 2112–2114, 2003.

PINHEIRO, C. U. B.; FRAZAO, J. M. F. Integral Processing of Babassu Palm (*Orbignya Phalerata*, Arecaceae) Fruits - Village Level Production in Maranhao, Brazil. **Economic Botany**, v. 49, n. 1, p. 31–39, 1995.

RODRIGUES, C. E. C. *et al.* Behaviour of oryzanol and tocotrienols during the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction, at (283.2 to 333.2) K. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 1027–1032, 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 4, p. 813–820, 2010.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. *et al.* Updated Brazilian database on food carotenoids: Factors affecting carotenoid composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 445–463, 2008.

ROMA, J. C. *et al.* **A Economia de Ecossistemas e da Biodiversidade no Brasil (TEEB-Brasil). Relatório da Fase 1 – Análise de Lacunas**. Brasília, DF: [s.n.].

ROSSO, V. V. DE; MERCADANTE, A. Z. Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,

v. 55, n. 13, p. 5062–5072, 2007.

SACCARO JR, N. L. **DESAFIOS DA BIOPROSPECÇÃO NO BRASIL**: Textos para Discussão. Brasília, DF: [s.n.]. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/td_1569.pdf>.

SALOMÃO, R. DE P. Densidade, estrutura e distribuição espacial de castanheira do Brasil (*Bertholletia excelsa* H. & B.) em dois platôs de floresta ombrófila densa na Amazônia setentrional brasileira. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**, v. 4, n. 1, p. 11–25, 2009.

SAMPAIO, K. A. **Desacidificação por via física de óleo de palma: efeito da composição do óleo, das perdas de compostos nutracêuticos e cinéticas de degradação**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2011.

SAMPAIO NETO, O. Z.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil. **The Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 866–875, 2018.

SANTOS, O. V. **Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil: produtos e subprodutos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids. In: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. p. 565–576.

SHANLEY, P. *et al.* From conflict of use to multiple use: Forest management innovations by small holders in Amazonian logging frontiers. **Forest Ecology and Management**, v. 268, p. 70–80, 2012.

SHIKI, S. Agricultural policy and conservation of biodiversity in Brazil. **Estudos Sociedade e Agricultura**, v. 5, n. SE, p. 17, 2011.

SILVA, S. M. *et al.* Characterization of oil extracted from buriti fruit (*Mauritia flexuosa*) grown in the Brazilian Amazon Region. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 611–616, 2009.

SOUZA, L. M.; MENEZES, H. C. Processamento de Amêndoa e Torta de Castanha do Brasil e Farinha de Mandioca : Parâmetros e Qualidade. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 120–128, 2004.

SUKHDEV, P. *et al.* **TEEB (2010) A Economia dos Ecossistemas e da Biodiversidade: Integrando a economia da natureza. Uma síntese da aboragem, conclusões e recomendações do TEEB**The Economics of Ecosystems and Biodiversity. Nairobi: [s.n.]. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:TEEB+2010#0%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:TEEB,+2010#0>>.

TEIXEIRA, A. **A Indústria Farmacêutica no Brasil: um estudo do impacto socioeconômico dos medicamentos genéricos**. [s.l.] UNESP, 2014.

THOMAS, E. *et al.* NTFP harvesters as citizen scientists: Validating traditional and crowdsourced knowledge on seed production of Brazil nut trees in the Peruvian Amazon. **PLoS ONE**, v. 12, n. 8, p. 1–20, 2017.

TONINI, H. Amostragem para a estimativa de produção de sementes de castanheira-do-brasil em floresta nativa. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 48, n. 5, p. 519–527, 2013.

TONINI, H.; COSTA, P.; KAMINSKI, P. Estrutura e produção de duas populações nativas de castanheira-do-brasil (*Bertholletia excelsa* o. Berg) em Roraima. **Floresta**, v. 38, p. 445–457, 2008.

TONINI, H.; PEDROZO, C. Â. Variações anuais na produção de frutos e sementes de Castanheira-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl., Lecythidaceae) em florestas nativas de Roraima. **Revista Árvore**, v. 38, n. 1, p. 133–144, 2014.

UCEDA, M.; JIMÉNEZ, A.; BELTRÁN, G. Trends in olive oil production Olive oil extraction and quality. **Grasas y Aceites**, v. 57, n. 1, p. 25–31, 2006.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **April 2018 Oilseeds: Worl Market and Trade**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>.

VOSTI, S. A. *et al.* Rights to frest products, deforestation and smallholder income: Evidence

from the Western Brazilian Amazon. **World Development**, v. 31, n. 11, p. 1889–1901, 2003.

WADT, L. H. DE O. *et al.* Primary and secondary dispersal of *Bertholletia excelsa*: Implications for sustainable harvests. **Forest Ecology and Management**, v. 415–416, n. February, p. 98–105, 2018.

WADT, L. H. O.; KAINER, K. A.; GOMES-SILVA, D. A. P. Population structure and nut yield of a *Bertholletia excelsa* stand in Southwestern Amazonia. **Forest Ecology and Management**, v. 211, n. 3, p. 371–384, 2005.

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J.; AKOH, C. C. Solvent extraction to obtain edible oil products. *In*: AKOH, C. C. (Ed.). . **Handbook of functional lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 89–131.

WTO - WORLD TRADE ORGANIZATION. **Trade related aspects of intellectual property rights - TRIPS**. Disponível em: <https://www.wto.org/english/tratop_e/trips_e/trips_e.htm>. Acesso em: 10 fev. 2018.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: A review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 10, p. 1573–1580, 2009.

YUNUS, M. **Criando um negócio social : como iniciativas economicamente viáveis podem solucionar os grandes problemas da sociedade**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Elsevier, 2010.

ZAMPOUNIS, V. Olive Oil in World Market. *In*: D., B. (Ed.). . **Olive Oil: Chemistry and Technology**. 2^a ed. Champaign, IL: AOCS Press, 2006. p. 21–39.

CAPÍTULO 3. THE EMPLOYMENT OF ETHANOL AS SOLVENT TO EXTRACT BRAZIL NUT OIL.

Artigo publicado na revista “Journal of Cleaner Production”, v. 180, p. 866-875, 2018.

doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.149

The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil.

Oscar Zalla Sampaio Neto^{1,2}, Eduardo Augusto Caldas Batista², Antonio José de Almeida Meirelles²

¹Federal University of Mato Grosso, Nutrition Faculty, 2367 Fernando Correa da Costa av., 78060-900, Cuiabá, MT, Brazil

²University of Campinas (UNICAMP), Faculty of Food Engineering, 80 Monteiro Lobato st., 13083-862, Campinas, SP, Brazil.

oscarsampaio@ufmt.br ; eacbat@fea.unicamp.br ; tomze@fea.unicamp.br

Abstract

The use of ethanol for oil extraction, focusing on the recovery of the residual oil from marc, is an alternative to increase the yield and also optimize the use of non-timber forest products of Brazilian biodiversity. For this reason, the liquid-liquid equilibrium data for pseudoternary systems containing Brazil nut oil + anhydrous ethanol + water and solid-liquid equilibrium data for semi-defatted Brazil nut marc + anhydrous ethanol were determined experimentally from 323.15 to 343.15 K. The adjusted NRTL parameters described the liquid-liquid equilibrium with average deviation between experimental and calculated compositions equal to 0.8271 % and the critical solution temperatures with correlation coefficient of 0.9986. Yield and solubility diagrams were obtained with the solid-liquid equilibrium data. When comparing in the same temperature and water content, the alcoholic phase (AP) from liquid-liquid equilibrium with the liquid phase (LP) from solid-liquid equilibrium, it was observed that the oil content in the alcoholic phase (AP) was always higher than that in the liquid phase (LP). This fact reinforces that the miscella oil concentration is influenced by the oil retention in the solid phase (SP). These data indicated the best conditions to use ethanol to extract Brazil nut oil.

Keywords: Sustainable production, green solvent, Brazilian biodiversity non-timber forest products, oil solubility, NRTL model, critical solution temperature

3.1. Introduction

The debate about the best method to be used for the extraction of vegetable oils takes into account the yield, oil quality, the solid residue and the need to pretreat the raw material (Wakelyn et al., 2006; Dijkstra and Segers, 2007). The definition of the best method depends on the characteristics and specific objectives of the business model. Even though the hexane is the most widely commercial solvent used in the oil extraction, its use has been questioned for its toxicity, flammability and for being obtained from a non-renewable source.

The use of ethanol as solvent offers a number of benefits: it presents great potential for reducing environmental impacts, such as the emission of greenhouse gases, it is a renewable product formed by biotechnological processes, nontoxic, safe to human health, considered as a GRAS solvent and with low flammability. According to the FDA-USA (2012), ethanol is classified as Class 3 solvent and hexane as Class 2, being that solvents in Class 2 present inherent toxicity and should be limited in pharmaceutical products, while the solvents in Class 3 may be considered as less toxic and of lower risk to human health. Besides that, in the Brazilian rural reality, more specifically, in the small extraction plant context, it should be highlighted that hexane is a product of difficult access because its market is controlled by the Brazilian authorities (Brazil, 2001). Moreover, the solubility of the oil in ethanol is dramatically affected by the water fraction in the solvent and by the temperature of the extraction process. The understanding of the mutual solubility of vegetable oils in anhydrous and hydrated ethanol at different temperatures (Silva et al., 2010; Follegatti-Romero et al., 2010) is highly important for the development of an efficient oil extraction process and for the recovery of the ethanol.

The solubility of vegetable oils in polar organic solvents is influenced by the polarity of their molecules. For triacylglycerols, this property depends on the size and the unsaturation level of their carbon chains (Batista et al., 1999). Crude and semi-processed vegetable oils also contain other minor compounds, such as monoacylglycerols and diacylglycerols (Ferreira et al., 2015; Bessa et al., 2015), which can increase their solubility in polar solvents. This difference can be observed when the critical solution temperature found by Rao and Arnold (1956a) for crude corn oil in anhydrous ethanol, 338.15 K, is compared to that obtained by Silva et al. (2010) for refined corn oil, 345.40 K.

Iowa State College's research group (Rao et al., 1955; Rao and Arnold, 1956a; 1956b) studied the oil solubility for thirteen different vegetable oils in hydrated ethanol (91.5 %, 95.4 %, 98 % and 99.9 % w/w) and achieved a linear relationship between the critical solution temperature and the water fraction in the solvent. In a subsequent research, Rao and Arnold (1958) studied the optimal conditions for cottonseed oil extraction with different aqueous ethanol solutions and concluded that the raw material water fraction and the ethanol concentration were the main variables. Chien et al. (1990); Hojilla-Evangelista and Johnson (2002) and Kwiatkowski and Cheryan (2002) investigated the solid-liquid extraction to obtain corn oil. Temperature, water concentration in ethanol and in the raw material, particle size, solid-solvent relation and pretreatment of raw material were the variables studied and their influence in the extraction yield. All in all, the authors noted that the extraction yield increased with anhydrous ethanol, and decreased for hydrated ethanol with concentration over 5 % m/m

in water content. Researches about solid-liquid extraction with ethanol as a solvent to obtain vegetable oils were carried out by Rodrigues et al. (2011), Sawada et al. (2014), Oliveira et al. (2012), Oliveira et al. (2012) and Rodrigues and Oliveira (2010). These studies showed the influence of temperature and ethanol hydration in extraction yield. Chien et al. (1988) performed corn oil extraction experiments in a fixed bed column with hydrated ethanol (95 % m/m). The authors showed the technical viability to extract the crude oil and dehydrate the ethanol in the same process with the use of dry raw material (0.6 % m/m in water content). Abraham et al. (1993) studied the cottonseed oil extraction with hydrated ethanol (92 % m/m). They concluded that water content over 3 % m/m in solid matrix caused ethanol hydration and the consequent yield extraction reduction due to lower oil solubility. The reverse process takes place when water content is under 3 % (m/m). Robertson and Pavlath (1986) and Hojilla-Evangelista et al. (1992) also evaluated simultaneous process of dehydration of ethanol and crude oil extraction completing the technical feasibility and economic potential of the process. Ladish and Tsao (1982) patented a process for ethanol dehydration through the use of cellulose and various agricultural residues. All these studies indicated the viability of ethanol as solvent for vegetable oil extraction.

The present study determined liquid-liquid equilibrium data for the pseudo ternary system of Brazil nut oil, anhydrous ethanol and water, focusing on mutual solubility and critical solution temperature. The solid-liquid equilibrium data for the system of semi-defatted Brazil nut marc and anhydrous ethanol were determined, allowing the calculation of the equilibrium constant (or partition coefficient) between the residual oil content in the solid sample and the miscella oil composition trapped in the micropores. The physical parameters established are necessary to develop a small-scale, low cost, multipurpose process to extract vegetable oil from Brazilian biodiversity.

3.2. Material

The solvents used in this study were anhydrous ethanol and hexane, both from Synth and with a mass purity > 99.5 % m/m. Brazil nut oil and the semi-defatted Brazil nut marc were kindly supplied by COOPAVAM (Juruena/MT – Brazil) and used without any further processing. Semi-defatted Brazil nut marc was stored at 278.15 K to prevent enzymatic deterioration and maintain the structure until submitted to the extraction experiments.

3.3. Methods

3.3.1. Analytical Methods

Brazil nut oil used in this study was analyzed by gas chromatography of the fatty acid methyl esters, according to the American Oil Chemists' Society (AOCS, 2009) official method Ce 1-62 to determine their fatty acid composition. Prior to the chromatographic analysis, the oil was prepared in the form of fatty acid methyl esters according to Hartman and Lago (1973). The chromatographic analysis was carried out using a capillary gas chromatography system under the same experimental conditions shown in Lanza et al. (2009). From the fatty acid composition of the Brazil nut oil, its probable triacylglycerol composition could be determined using the algorithm suggested by Antoniosi Filho et al. (1995), ignoring the triacylglycerol sets with a total concentration of less than 0.5 % m/m. For the fitting process of the thermodynamic model, the vegetable oil was considered as a single triacylglycerol with the average molar mass of its triacylglycerols. The free fatty acid content of the Brazil nut oil was determined according to the official method 2201 of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1979) using the automatic titrator (Metrohm, model Titrando 808, Switzerland). Water content of anhydrous ethanol, of Brazil nut oil, of hexane and of experimental extract phases were determined by Karl Fischer titration in accordance to AOCS official method Ca 23-55 (AOCS, 2009) using a Coulometric Karl Fischer titrator (Metrohm, model 831, Switzerland). Water content of the semi-defatted Brazil nut marc was determined with Titrino Karl Fisher titrator (Metrohm, model 787 KF Titrino, Switzerland) with Thermoprep and nitrogen gas line. Aqueous solutions of ethanol were prepared on mass basis using deionized micro filtered water (Millipore, model Direct-Q 3UV, France). The oil content in the semi-defatted Brazil nut marc was determined by Soxhlet extraction with anhydrous ethanol using the method according to the AOCS official method Bc 3-49 (AOCS, 2009). The same methodological adaptation was used by Baümler et al. (2016) in the solid-liquid equilibrium studies with ethanol and sunflower collets.

The extract phase obtained from solid-liquid equilibrium, alcohol phase (AP) and oil phase (OP) obtained from liquid-liquid equilibrium were characterized as follows. The oil concentration was determined by evaporation to constant mass at 373.15 K in a circulation oven (Tecnal, model TE-395, Brazil); the water concentration was determined by Karl Fisher titration as aforementioned; and the ethanol concentration was obtained by difference. All measurements were performed in triplicates.

The particle size distribution of the semi-defatted Brazil nut marc was determined using a Mastersizer laser light scattering analyzer (Malvern Instruments Ltd., model MAM 5005, United Kingdom). A small quantity of marc was dispersed in the air and the particle distribution monitored during five successive readings. The particle size was expressed as the mean volumetric size $D_{4,3}$ (De Brouckere mean diameter), which is the diameter of a sphere with the same volume and $D_{3,2}$ (Sauter mean diameter or mean diameter over the surface distribution), which is the diameter of a sphere with the same surface area.

3.3.2. Experimental Methods

3.3.2.1. Liquid-Liquid Equilibrium

Each biphasic mixture was prepared by the appropriate addition of Brazil nut oil, water and anhydrous ethanol, using liquid-liquid equilibrium glass cells with 50 mL similar to those used by Silva et al. (1997). These components were weighed in the glass cells on an analytical balance (Precisa, model XT220A, Switzerland) accurate to ± 0.0001 g. The glass cells were tightly sealed and the mixture was vigorously magnetically stirred during 30 min. All systems were left at rest for a minimum of 24 h at constant temperature with water recirculation from a thermostatic bath (Cole Parmer, model 12101-55, USA) accurate to ± 0.01 K, in the jacket of the cell. Two clear layers and a well-defined interface were formed when the systems reached the equilibrium state, the upper layer being the alcohol phase (AP), and the lower layer the oil phase (OP). After equilibrium was attained, samples of the top (AP) and bottom (OP) phases were carefully collected, with the aid of syringes, and diluted directly with hexane to avoid further separation into two liquid phases due to temperature drop. To verify the quality of the results, the procedure developed by Marcilla et al. (1995) and applied to fatty systems by C. E. C. Rodrigues et al. (2005) was used. For these authors, values of the deviations in the global mass balances less than 0.5% ensure the good quality of the experimental data.

3.3.2.2. Solid-Liquid Equilibrium

The solid material in this study considers the existence of micropores in its structure (Majumdar et al., 1995; Veloso et al., 2005). In this matrix three different regions can be identified (Figure 3.1). The first region (1), formed by the solid matrix, is constituted by an inert material, oil and water. This region is called solid phase. The second region (2) is the internal pores or micropores, which will be filled by a miscella, composed by the solvent + solute, called stagnant region. The third region (3) is external to solid material called bulk region, filled initially by the solvent and after by a miscella. Abraham et al. (1988) recognized the equilibrium constant between the residual oil concentration in the marc (N) and the oil concentration in the

stagnant miscella into the micropores (C_p). The authors believed to be possible, for different oil concentrations in the miscella, to cause changes in the binding forces of the surface of the solid, and so there is an instantaneous equilibrium between N e C_p . The biggest limitation to mass transfer is the oil diffusion from the miscella of the region 2 to region 3. The same solute concentration can be achieved in these both regions if the solid matrix and the solvent were under intense stirring for a long period.

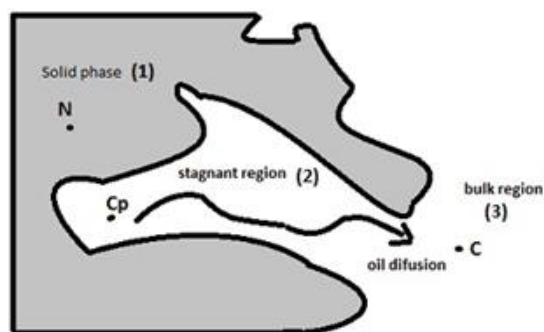


Figure 3.1. Outline of particle

In previous experiments, under vigorously stirring (250 rpm) in an incubator shaker/refrigerator (GMI, model Innova 4430, USA) accurate to ± 0.1 K, the optimal time to reach equilibrium was 24 h. The variables studied were: (i) solid-solvent mass ratio (R) ranged from 4 to 60 % and (ii) extraction temperatures: 323.15, 333.15, and 343.15 K. Solid-liquid equilibrium experiments were performed in a 250 mL glass Erlenmeyer with different marc and ethanol masses, weighted on an analytical balance (Precisa, model XT220A, Switzerland) accurate to ± 0.0001 g. After that the Erlenmeyer was sealed, to avoid solvent losses. The mass was checked at the beginning and the end of each experiment to ensure that solid-solvent mass ratio was held constant. Miscella samples were removed using syringes with Millipore filter from the extract phase, and diluted directly with hexane to avoid further separation into two liquid phases due to temperature drop. The composition in oil, water and ethanol were determined as described previously. The residual masses of oil and water in the solid phase after experimental procedure were further obtained from the difference between the initial masses of oil and water in the semi-defatted marc, and the masses of oil and water, respectively, in the extract phase.

The experimental error for all measurements was determined by type A uncertainty $[u]$ (Taylor and Kuyatt, 1994).

The equilibrium constant between the residual oil content in the solid phase and the miscella oil composition trapped in the micropores (stagnant region) was determined by the

tangent to the curve obtained from the experimental mass fractions (dry basis) of both phases, similar to those used by Cerutti et al. (2012) and Majumdar et al. (1995).

3.3.3. Thermodynamic Modeling

The experimental liquid-liquid equilibrium data measured for the systems were used to adjust the parameters of the NRTL model. The parameter adjustments were made by treating the systems composed by Brazil nut oil + anhydrous ethanol + water as a pseudo ternary system. Several studies (Silva et al., 2010; Lanza et al., 2009; C. E. C. Rodrigues et al., 2005; Shiozawa et al., 2015) have reported the use of the NRTL model based on mass fraction as shown by Rodrigues et al. (2004). In this NRTL model, the activity coefficient is represented in eq.3.1:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^K \tau_{ji} G_{ji} w_j / \bar{M}_j}{\sum_{j=1}^K G_{ji} w_j / \bar{M}_j} + \sum_{j=1}^K \left[\frac{w_j G_{ij}}{\bar{M}_j \sum_{l=1}^K G_{lj} w_l / \bar{M}_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^K \tau_{ji} G_{lj} w_l / \bar{M}_l}{\sum_{l=1}^K G_{lj} w_l / \bar{M}_l} \right) \right] \quad \text{eq.3.1}$$

where:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \text{eq.3.2}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad \text{eq.3.3}$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \text{eq.3.4}$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0,ij} + A_{1,ij} T \quad \text{eq.3.5}$$

where γ_i is the corresponding activity coefficient of component i expressed on mass fraction; \bar{M} and w are the average molar mass and mass fraction, respectively, of the pseudocomponents; Δg_{ij} and τ_{ij} represent the molecular energy interactions between the components i and j ; α_{ij} is the nonrandomness parameter of the mixture; T is the absolute temperature; and $A_{0,ij}$; $A_{0,ji}$; $A_{1,ij}$; $A_{1,ji}$ are characteristic energy parameters of i and j interactions. Thus, in the present study there are five adjustable parameters for each pair of components. These parameters can be estimated with experimental data by using the procedure below.

Estimation of the NRTL parameters was performed by minimizing the objective function of compositions, eq.3.6 below, according to the procedure suggested by Stragevitch and D'Ávila (1997) using FORTRAN programming language.

$$OF(w) = \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{AP,exp} - w_{i,n,m}^{AP,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{AP}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{OP,exp} - w_{i,n,m}^{OP,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{OP}}} \right)^2 \right] \quad \text{eq.3.6}$$

where D is the total number of data groups, N the total number of tie lines in the data group, K is the total number of components in the data group, w is the mass fraction, subscripts i , n and m are the component, tie line, and group number, respectively, and the superscripts AP and OP stand for the alcohol and oil phases, respectively; *exp* and *calc* refer to experimental and calculated compositions, $\sigma_{w_{i,n,m}^{AP}}$ and $\sigma_{w_{i,n,m}^{OP}}$ are the standard deviations observed in the compositions of the two liquid phases. The average deviations between experimental and calculated compositions in both phases were calculated according to eq.3.7:

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[\left(w_{i,n}^{AP,exp} - w_{i,n}^{AP,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{OP,exp} - w_{i,n}^{OP,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad \text{eq.3.7}$$

3.4. Results

3.4.1. Brazil nut oil characterization

The fatty acid composition of the Brazil nut oil is presented in Table 3.1. These results are in agreement with C. E. C. Rodrigues et al. (2005), Santos et al. (2012), Santos et al. (2013), Queiroga Neto et al. (2009), J. E. Rodrigues et al. (2005), Lima et al. (2014), Chunhieng et al. (2008) and United States Department of Agriculture - USDA (2016) with relation to the main fatty acids, however, variations can be observed among these compositions. These variations can be theoretically justified by the oil extraction method or by the fact that the Brazil nut is a non-timber forest product and features regional variations. Miraliakbari and Shahidi (2008) found no significant variation in the majority of the fatty acids for Brazil nut oils obtained from extraction with different solvents (hexane and methanol-chloroform solution). On the other hand, Santos et al. (2012) observed differences in fatty acid composition using four different methods of extraction: mechanical pressing, solvent extraction with petroleum ether, hexane and supercritical carbon dioxide.

Table 3.2 presents the probable triacylglycerol (TAG) compositions and the average molar mass of the Brazil nut oil (\bar{M}_{TAG}). The name given to the main TAG in Table 3.1 are related to the symbols used for each fatty acid in Table 3.2, i.e., the TAG named POS, for instance, is a triacylglycerol composed by palmitic acid (P), oleic acid (O) and stearic acid (S). The same applies to all the other TAGs. Brazil nut oil presented a free fatty acid content 0.7108

% [u(%) = 0.0018] by mass expressed in linoleic acid and moisture mass percentage of 0.07 % [u(%) = 0.0034].

Table 3.1. Fatty Acid Composition of Brazil nut oil.

Fatty Acids (trivial name)	Symbol	Cx:y ^a	M^b ($g \cdot mol^{-1}$)	100 w
Hexadecanoic (palmitic)	P	C16:0	256.43	14.70
<i>cis</i> -hexadec-9-enoic (palmitoleic)	Po	C16:1	254.42	0.37
Heptadecanoic (margaric)	Ma	C17:0	270.45	0.08
<i>cis</i> -heptadec-9-enoic	Mg	C17:1	268.43	0.03
Octadecanoic (stearic)	S	C18:0	284.49	12.55
<i>cis</i> -octadec-9-enoic (oleic)	O	C18:1	282.47	31.88
<i>cis,cis</i> -octadeca-9,12-dienoic (linoleic)	Li	C18:2	280.45	39.96
<i>cis</i> -octadeca-9,12,15-trienoic (linolenic)	Le	C18:3	278.44	0.07
Icosanoic (arachidic)	A	C20:0	312.54	0.27
<i>cis</i> -icos-9-enoic (gadoleic)	Ga	C20:1	310.52	0.05
Docosanoic (behenic)	Be	C22:0	340.59	0.04
IV ^c	97.1			

^a Cx:y, x = number of carbon and y = number of double bonds. ^b M = molar mass. ^c Iodine value (IV) according to the method AOCS Official Methods Cd 1c-85(AOCS, 2009).

Table 3.2. Probable triacylglycerol composition of Brazil nut oil.

main TAG ^a	group ^b	M^c ($g \cdot mol^{-1}$)	Brazil nut oil (100 w)
POP	50:1	833.37	2.55
PLiP	50:2	831.35	3.22
POS	52:1	861.42	3.92
OOP	52:2	859.41	10.30
POLi	52:3	857.39	13.51
LiLiP	52:4	855.38	8.55
SOS	54:1	889.48	1.59
OOS	54:2	887.46	6.13
SOLi	54:3	885.44	13.28
OOLi	54:4	883.43	17.42
LiLiO	54:5	881.41	13.73
LiLiLi	54:6	879.40	5.81
\bar{M}_{TAG}		871.33	

^a Groups with a total triacylglycerol (TAG) composition lower than 0.5 % were ignored.

^b x:y, x = number of carbons (except carbons of glycerol); y = number of double bonds. ^c M = molar mass.

3.4.2. Brazil nut marc characterization

Brazil nuts were previously subjected to mechanical pressing to produce the semi-defatted Brazil nut marc. Using the methods mentioned above for the semi-defatted Brazil nut marc, the oil mass fraction and the moisture mass fraction were found to be 56.64 % [u(%) = 0.0017] and 3.85 % [u(%) = 0.0284], respectively.

Figure 3.2 shows the particle size distribution for the semi-defatted and defatted Brazil nut marc. According to Figure 3.2, particles showed a normal distribution. Table 3.3 shows the values of $D_{4,3}$ (De Brouckere mean diameter) and $D_{3,2}$ (Sauter mean diameter). The results in Table 3.3 show that ethanol extraction causes a greater impact on the surface than on the particle volume.

Marc	$D_{4,3}$ (μm)	$u(D_{4,3})$	$D_{3,2}$ (μm)	$u(D_{3,2})$
Semi-defatted	658.21	6.8348	384.29	20.0945
Defatted	553.75	11.6921	192.08	15.9812

Table 3.3. Mean diameter $D_{4,3}$ and $D_{3,2}$ of semi-defatted and defatted marcs.

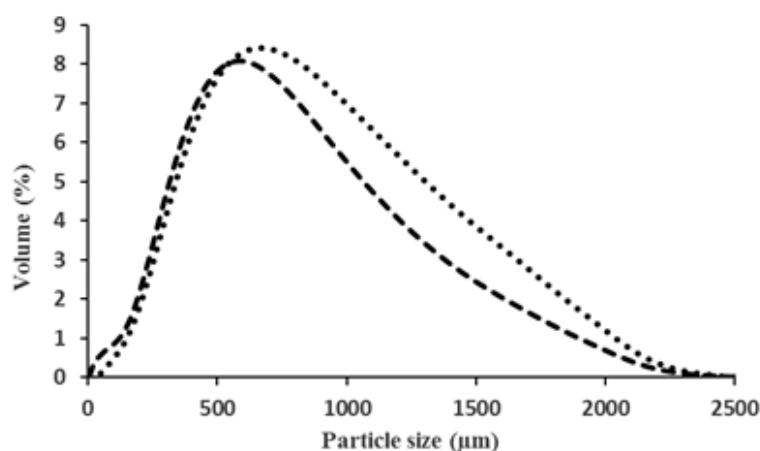


Figure 3.2. Particle size distribution of marcs; defatted Brazil nuts marc (— — —); semi defatted Brazil nuts marc (·····).

3.4.3. Liquid-liquid equilibrium

The overall experimental composition and the phase compositions in the alcohol and oil phases for the pseudoternary systems are presented in Table 3.4. All compositions are presented as mass fractions. The type A uncertainties $[u(w)]$ of the mass fractions (analyzed in triplicate) varied within the following ranges: (0.0001 to 0.0007) for water, (0.0001 to 0.0021) for Brazil nut oil and (0.0001 to 0.0012) for ethanol, where the lowest percentages were attained for the highest values. The global mass balance deviations $[\partial (\%)]$ for all systems studied were less than 0.5%, which indicate the good quality of the experimental data.

The adjusted parameters of the NRTL model as functions of absolute temperature for all systems are presented in Table 3.5. Average deviations between experimental and calculated compositions in both phases were quoted according to eq.3.7 and are shown in Table 3.6. According to the results, the NRTL model accurately described the phase compositions of the investigated systems, with average deviations between calculated and experimental results of 0.83 %.

Table 3.4. Liquid-Liquid Equilibrium data for the systems containing Brazil nut oil (1) + anhydrous ethanol (2) + water (3) at different temperatures^a.

T (K)	overall composition (OC) (w/w)			alcohol phase (AP) (w/w)			oil phase (OP) (w/w)			[ϕ] (%)
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
323.15	0.4995	0.4997	0.0008	0.1521	0.8460	0.0019	0.7332	0.2662	0.0006	0.03
	0.5017	0.4920	0.0063	0.1011	0.8859	0.0130	0.7868	0.2108	0.0024	0.05
	0.4969	0.4917	0.0114	0.0809	0.8962	0.0229	0.8126	0.1841	0.0033	0.04
	0.4998	0.4799	0.0203	0.0573	0.9010	0.0417	0.8496	0.1458	0.0046	0.07
	0.4999	0.4695	0.0306	0.0385	0.8946	0.0669	0.8657	0.1286	0.0057	0.21
	0.4998	0.4598	0.0404	0.0292	0.8879	0.0829	0.8918	0.1024	0.0058	0.04
333.15	0.4984	0.5008	0.0008	0.2152	0.7830	0.0018	0.6288	0.3704	0.0008	0.03
	0.4996	0.4947	0.0057	0.1533	0.8348	0.0119	0.7207	0.2760	0.0033	0.10
	0.4994	0.4902	0.0104	0.1130	0.8663	0.0207	0.7608	0.2350	0.0042	0.05
	0.4988	0.4807	0.0205	0.0715	0.8850	0.0436	0.8176	0.1764	0.0060	0.16
	0.4995	0.4702	0.0303	0.0471	0.8858	0.0671	0.8387	0.1541	0.0072	0.26
	0.5001	0.4596	0.0403	0.0356	0.8697	0.0947	0.8577	0.1347	0.0076	0.49
343.15	0.3483	0.6508	0.0009	Miscible system						
	0.3999	0.5939	0.0062	0.2179	0.7733	0.0088	0.6054	0.3892	0.0054	0.10
	0.4498	0.5399	0.0103	0.1615	0.8204	0.0181	0.6697	0.3248	0.0055	0.07
	0.3417	0.6383	0.0200	0.1035	0.8650	0.0315	0.7455	0.2478	0.0067	0.23
	0.4854	0.4848	0.0298	0.0768	0.8684	0.0548	0.8070	0.1848	0.0082	0.11
	0.5116	0.4473	0.0411	0.0429	0.8633	0.0938	0.8307	0.1601	0.0092	0.23

1- oil; 2- ethanol; 3- Water

^aThe standard uncertainty for the temperature is 0.01K and the standard uncertainty for the mass fractions $u(w)$ is ≤ 0.0021 .

Table 3.5. NRTL binary interaction parameters with temperature-dependent.

pair ij ^a	$A_{0,ij}/K$	$A_{0,ji}/K$	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	α_{ij}
1-2	2690.1	713.06	-9.1013	2.1972	0.53315
1-3	3728.9	4517.7	-10.657	1.4195	0.21776
2-3	2219.0	-5189.7	1.1867	9.5134	0.10692

^a Brazil nut oil (1). ethanol anhydrous (2). water (3)

Figure 3.3 shows the calculated compositions using NRTL model for Brazil nut oil (1) + anhydrous ethanol (2) + water (3) systems at 323.15, 333.15 and 343.15 K. Figure 3.4 highlights the experimental region with the experimental and calculated compositions using the NRTL model. The liquid-liquid equilibrium diagrams were plotted in rectangular coordinates.

Table 3.6. Average Deviations in phase compositions with NRTL model.

Systems	$\Delta w/\%$
Brazil nut oil, ethanol anhydrous and water – 323.15K	0.49175
Brazil nut oil, ethanol anhydrous and water – 333.15K	0.97753
Brazil nut oil, ethanol anhydrous and water – 343.15K	0.94279
Global deviation	0.82706

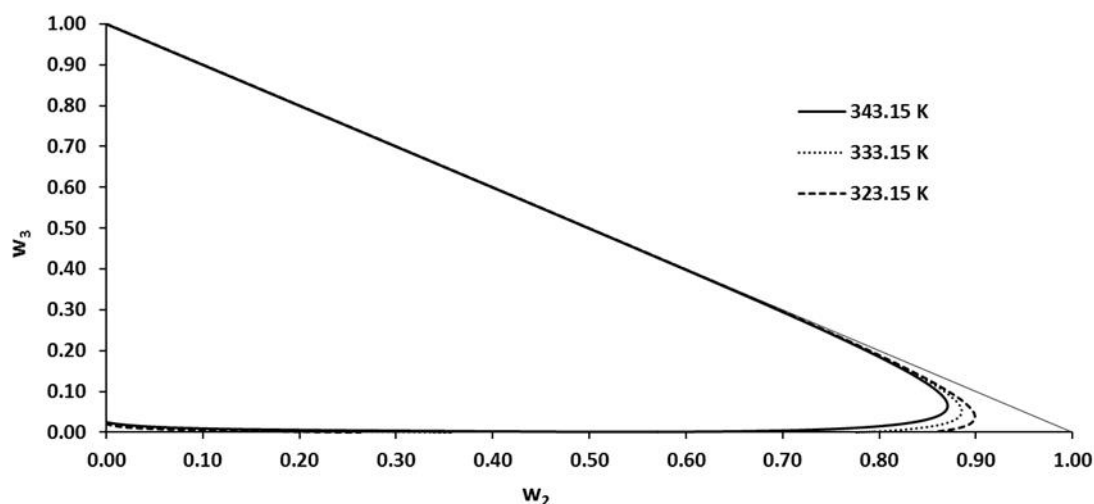


Figure 3.3. Liquid-liquid equilibrium – NRTL model

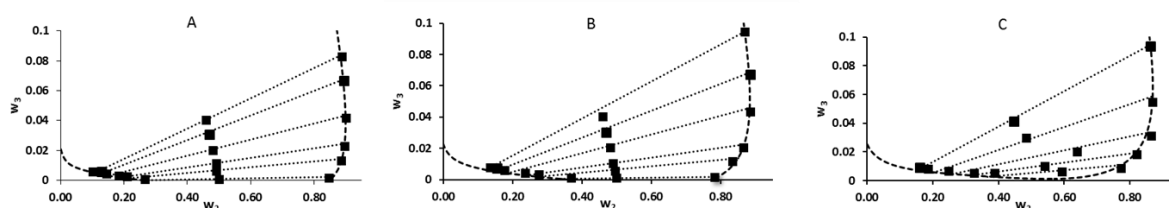


Figure 3.4. Liquid-liquid equilibrium: A- 323.15 K; B- 333.15 K; C- 343.15 K

As noted by Silva et al. (2010) and Chiyoda et al. (2010), it can be observed that the solubility of aqueous ethanol in vegetable oil and of vegetable oil in aqueous ethanol increases with increasing temperature and decreases with increasing the water content.

The parameters presented in Table 3.5 were used to calculate the liquid-liquid flash (Silva et al., 2010; Stragevitch and D'Ávila (1997) and to determine the heterogeneous region and the critical solution temperature, keeping the ethanol and water proportion fixed in the overall composition. For the three systems with water content in the overall composition equal to 0.0008, 0.0050, 0.0100, the calculated critical solution temperatures were 342.3 K, 350.7 K and 361.1 K, respectively. The critical solution temperatures for the systems whose water content in the overall composition is greater than 0.0100 were not calculated because they were much higher than the temperature range used to adjust the parameters of the NRTL model.

Figure 3.5 presents the critical solution temperatures, which decreases with the increase of ethanol concentration on overall composition. A linear relationship (Figure 3.6) can be noted between the critical solution temperature and ethanol mass fraction in overall

composition expressed in oil free basis, a result similar to the one reported by Rao et al. (1955) and Rao and Arnold (1956a, 1956b).

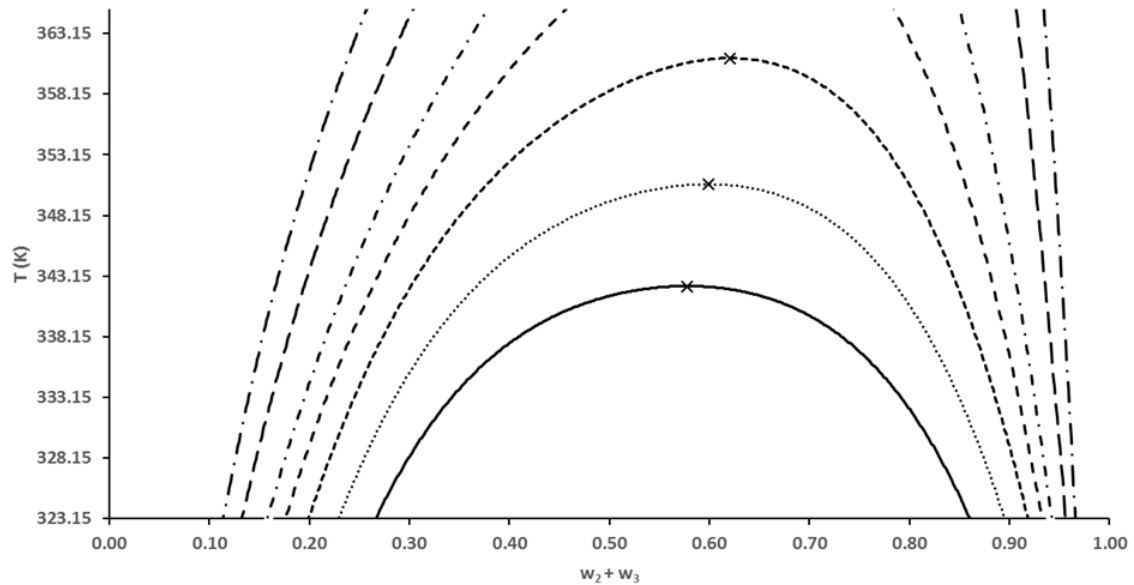


Figure 3.5. Liquid-Liquid equilibrium for system composed of Brazil nut oil (1) + ethanol (2) + water (3) calculated by NRTL model; x, calculate critical solution temperature; $w_3^{OC} = 0.0008$ (—); 0.0050 (.....); 0.0100 (-----); 0.0150 (- . - . -); 0.0200 (- . . . -); 0.0300 (— — —); 0.0400 (— · — · —)

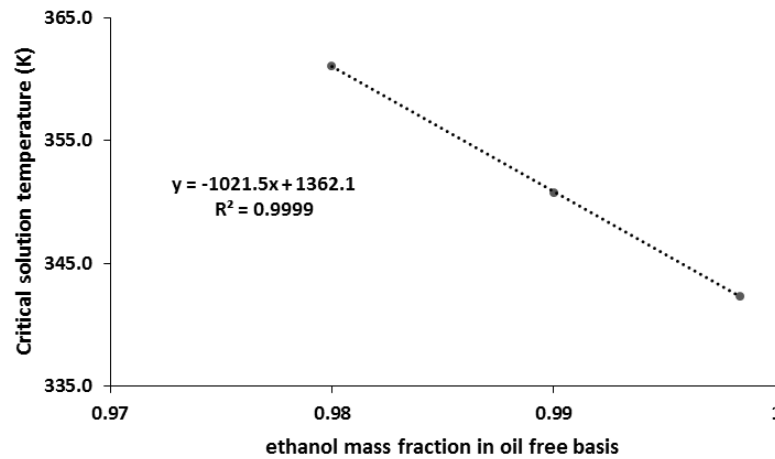


Figure 3.6. Variation of critical solution temperature with ethanol composition

Considering that this study is connected to the research for vegetable oil extraction process with ethanol as solvent, it is important to observe with attention the influence of temperature on oil solubility in aqueous ethanol. Figure 3.7 shows the surface that correlates temperature, the oil mass fraction (w_1) and the water mass fraction in oil free basis (w'_3). It highlights that for higher temperatures the influence of water on the oil solubility will be greater. The eq.3.9 represents the correlation for this surface. The limits on the use of correlation are: $320.0 \leq T \leq 370.0$ K, $0.0008 \leq w'_3 \leq 0.1$ and $0.0292 \leq w_1 \leq 0.5$. To test the predictive capacity

of the statistical models obtained in this investigation, the average relative deviations (*ARD*) were calculated according to eq.3.8. Table 3.7 shows the analysis of variance (ANOVA) for these responses at 95.0% confidence interval.

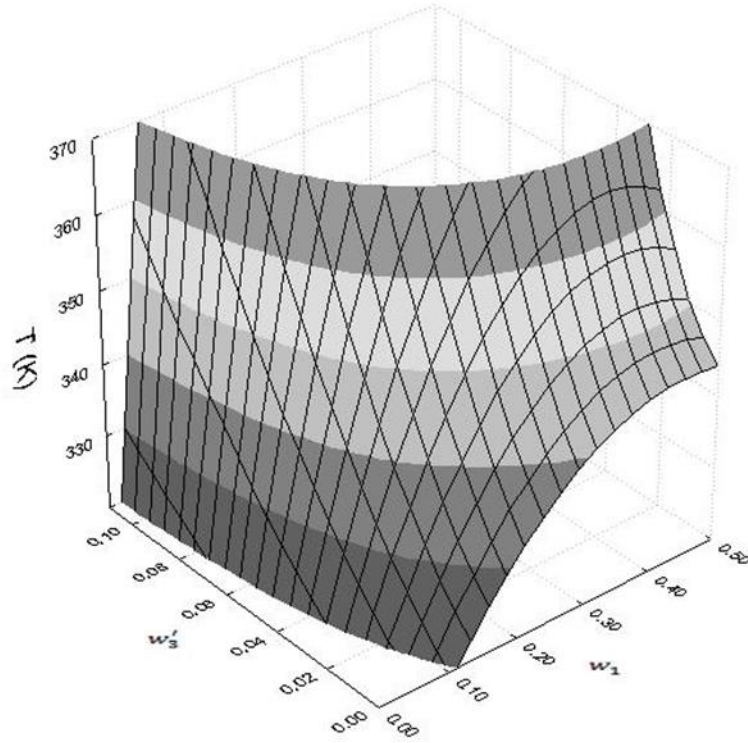


Figure 3.7. Influence of temperature and water content in solubility of Brazil nut oil

$$ARD(\%) = \left[\sum_{i=1}^n |T_i^{exp,NRTL} - T_i^{cal}| / T_i^{exp,NRTL} \right] \cdot 100/n \quad \text{eq.3.8}$$

where $T_i^{exp,NRTL}$ is the experimental temperature or the liquid-liquid flash temperature, T_i^{cal} is the calculate temperature from eq.3.9 and n is the number of observations.

$$T^{cal} = 301.068 - 213.45 w_1^2 + 192.662 w_1 + 4080.28 w_1 w_3' - 6863.9 w_1^2 w_3' + 40638.8 w_1 w_3'^2 \quad \text{eq.3.9}$$

where T is temperature (K), w_1 is the oil mass fraction and w_3' is the water mass fraction in oil free basis.

As it can be seen in Table 3.7, the correlation coefficient (CC) of eq.3.9 was very high and the average relative deviation (ARD) value was very low. The calculated F-value for this equation was much greater than the tabulated F-value, which means that the model for the critical solution temperature is reliable (Box et al., 1978).

Table 3.7. Analysis of variance (ANOVA).

Source of variation	Sum of Squares	Mean squares	Degrees of freedom	F-value calculated	F-value tabulated
Regression	10278531	2055706	5	11747.7	2.0022
Residual	14524	174.988	83		
Total	10293055				
CC (%)	99.86				
ARD (%)	0.4918				

ARD, average relative deviations; CC, correlation coefficient;

3.4.4. Solid-liquid equilibrium

All the experimental solid-liquid equilibrium results are given in Table 3.8. The highest uncertainties for the residual masses were obtained in experiments with low solid-solvent mass ratio (R). In such conditions, small variations in the extract phase measurements caused major changes in the solid phase concentrations. Table 3.8 shows that the yield at equilibrium conditions for oil (M_{∞}/M_0) decreases with solid-solvent mass ratio increase, and increases with temperature increase. Isotherms of solid-liquid equilibrium from semi-defatted Brazil nut marc with anhydrous ethanol at 323.15, 333.15 and 343.15 K are presented in Figures 3.8 and 3.9. The smaller the solid-solvent mass ratio, the smaller is the influence of temperature. The effect of temperature on oil recovery at equilibrium becomes significant when higher solid-solvent mass ratios are used. Figures 3.8 and 3.9 make clear the existence of two different regions. As shown in Figures 3.8 and 3.9, there is a linear relation between the yield and the solid-solvent mass ratio and the oil mass fractions in dry basis in solid and liquid phases, respectively.

One explanation for the aforementioned results is that the increase of the solid-solvent mass ratio causes an increase in the available amount of oil and water to be extracted. The extraction yield is limited by the oil solubility in the liquid phase and by the oil retention in the solid phase. In the linear region described above, the greatest influence is the oil retention in the solid phase. In the other region, the limitation is greatly influenced by the oil solubility in the liquid phase. This change in behavior can be explained by the oil saturation in the liquid phase at the end of the first linear region. In addition to the oil extraction, water is also extracted from the solid phase. As observed in the liquid-liquid experiments, low water concentrations in the solvent (ethanol + water) cause a powerful impact on the oil solubility. In the regions of higher solid-solvent mass ratios, water content increases in the liquid phase, causing a decrease in oil solubility.

Table 3.8. Solid-liquid equilibrium data for the systems containing semi-defatted Brazil nut marc + anhydrous ethanol at different temperatures^a.

T (K)	R (%)	Liquid phase (LP) - (w/w)			Solid phase (SP) - (w/w)			M _∞ /M ₀ (%)	
		w ₁ (C _p)	w ₂	w ₃	w ₁ (N)	w ₃	w ₄	Oil	Water
323.15	3.94	0.0237	0.9745	0.0018	0.0218	0.0462	0.9320	98.74	57.84
	8.09	0.0469	0.9502	0.0028	0.0394	0.0388	0.9218	97.70	64.16
	10.12	0.0575	0.9393	0.0032	0.0523	0.0391	0.9086	96.90	63.38
	12.30	0.0687	0.9274	0.0039	0.0610	0.0337	0.9053	96.37	68.27
	15.37	0.0770	0.9182	0.0048	0.0703	0.0305	0.8992	94.76	66.93
	17.12	0.0864	0.9087	0.0049	0.1653	0.0317	0.8030	88.91	66.42
	20.37	0.0845	0.9095	0.0060	0.3268	0.0223	0.6509	72.95	70.89
	26.17	0.0826	0.9100	0.0074	0.4438	0.0189	0.5373	55.50	70.11
	31.21	0.0829	0.9086	0.0085	0.4877	0.0184	0.4939	46.80	68.37
	40.32	0.0803	0.9090	0.0107	0.5375	0.0167	0.4458	35.05	68.12
	48.19	0.0802	0.9078	0.0120	0.5573	0.0178	0.4249	29.34	64.41
	58.59	0.0750	0.9122	0.0128	0.5780	0.0204	0.4016	22.47	56.81
333.15	10.00	0.0523	0.9440	0.0037	0.0297	0.0199	0.9504	97.82	78.52
	14.96	0.0754	0.9194	0.0052	0.0447	0.0198	0.9355	96.66	78.27
	20.07	0.0972	0.8967	0.0061	0.0622	0.0242	0.9136	95.25	72.76
	23.11	0.1103	0.8818	0.0079	0.0609	0.0091	0.9300	95.43	70.52
	29.98	0.1059	0.8864	0.0077	0.2921	0.0215	0.6864	70.31	67.90
	35.08	0.1010	0.8896	0.0094	0.3739	0.0182	0.6079	57.09	69.33
	39.98	0.1091	0.8809	0.0100	0.3867	0.0186	0.5947	54.64	67.83
	44.66	0.1047	0.8839	0.0114	0.4252	0.0173	0.5575	46.77	68.07
	50.03	0.1012	0.8870	0.0118	0.4530	0.0182	0.5288	40.23	64.64
	54.92	0.0980	0.8882	0.0138	0.4729	0.0161	0.5110	35.45	67.72
343.15	15.35	0.0794	0.9152	0.0054	0.0037	0.0170	0.9793	99.74	84.94
	20.47	0.1030	0.8904	0.0066	0.0050	0.0187	0.9763	99.64	82.71
	25.04	0.1242	0.8685	0.0073	0.0067	0.0229	0.9704	99.54	78.56
	29.94	0.1280	0.8638	0.0082	0.1509	0.0220	0.8271	87.27	74.97
	34.99	0.1340	0.8567	0.0093	0.2280	0.0201	0.7519	78.84	74.64
	40.04	0.1358	0.8538	0.0105	0.2947	0.0187	0.6866	70.05	74.01
	45.61	0.1289	0.8595	0.0116	0.3693	0.0176	0.6132	57.98	72.40

1. oil; 2. ethanol; 3. water; 4. inert material

^aThe standard uncertainty for the temperature is 0.1K and the standard uncertainty for the mass fractions $u(w)$ is ≤ 0.0008 .

These results corroborate the observations of Kwiatkowski and Cheryan (2002) that when anhydrous ethanol was used to repeatedly extract oil from fresh corn, the moisture from corn was absorbed linearly by ethanol in successive stages, which, in turn, decreased oil yield. The authors concluded that the solid-solvent mass ratio affected the amount of oil extracted up to a certain point. At very low solid-solvent mass ratios, the limiting factor is the diffusive transport within the oilseed. At higher solid-solvent mass ratios, the amount of water content in the solvent makes a difference in the solubility of the oil. Likewise, Baümler et al. (2016) observed the same behavior with sunflower collets and ethanol. The authors argue that for solvents with partial miscibility, as in the case of ethanol, the driving force decreases with the increase of the oil concentration in the solvent and goes to zero at the saturation concentration.

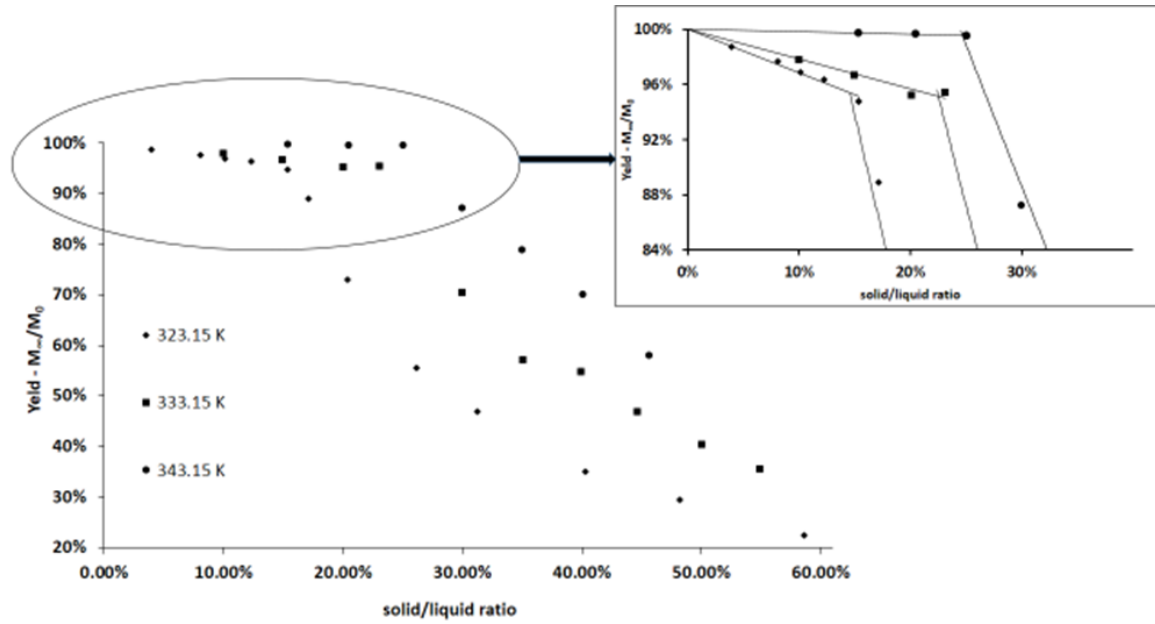


Figure 3.8. Equilibrium extraction yield – oil

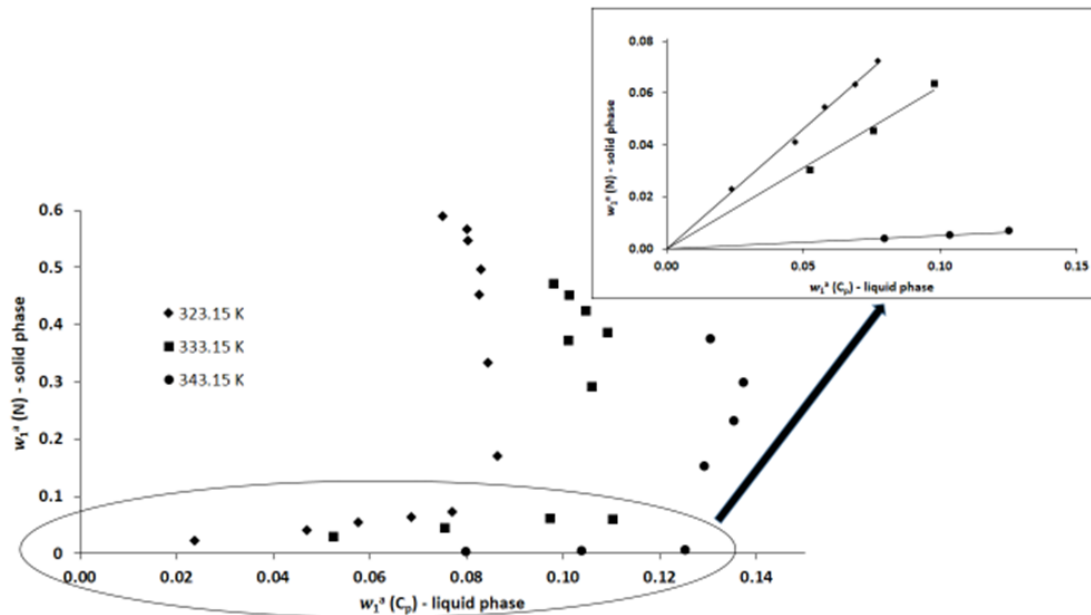


Figure 3.9. Equilibrium concentration in the solid (marc) and liquid (stagnant) phases for oil dry basis

Figure 3.8 highlights the correlations obtained in the first linear region, which, as stated above, is previous to the liquid phase saturation. From the observation in Figure 3.8, it was possible to determine the transition point from one region to the next. These points where a change in behavior occurs were 15.37, 23.19 and 25.04 % (solid-solvent mass ratio) for 323.15, 333.15 and 343.15 K, respectively. Therefore, higher temperatures demand a smaller solid-solvent relation to obtain more concentrated miscellas.

With the points of the linear region in Figure 3.9, the equilibrium constant ($\partial N / \partial C_p$) was obtained. Table 3.9 shows the correlation coefficients for all regressions, as well as the equilibrium constants. Figure 3.10 shows that equilibrium constant ($\partial N / \partial C_p$) presents a linear behavior with temperature.

When comparing, in the same temperature with close water contents, the alcohol phase (AP) from liquid-liquid equilibrium (Table 3.4) with the liquid phase (LP) from solid-liquid equilibrium (Table 3.8), it is observed that the oil content in the alcoholic phase (AP) is always higher than that in the liquid phase (LP). This observation reinforces that the miscella oil concentration is influenced by the oil retention in the solid phase (SP).

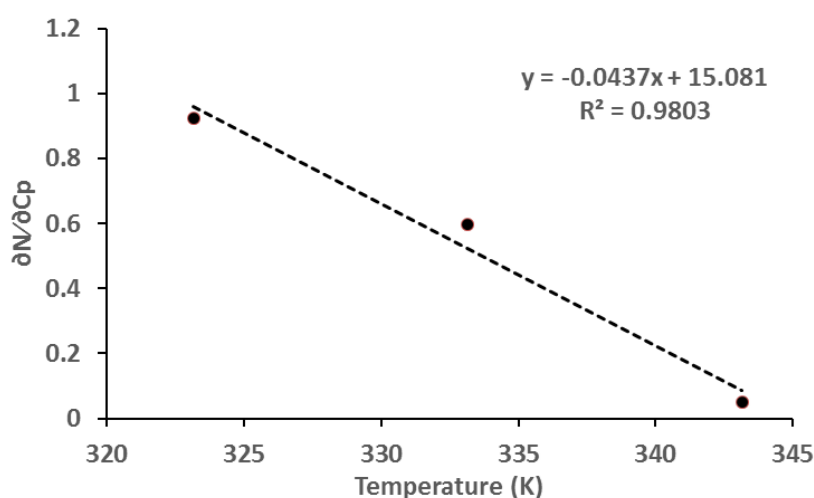


Figure 3.10. Equilibrium constant of solid-liquid oil extraction

Table 3.9. Correlation coefficient (R^2) and equilibrium constant ($\partial N / (\partial C_p)$) - Figure 3.9

T (K)	$(\partial N / \partial C_p)$	Before saturation (R^2)
323.15	0.9251	0.9974
333.15	0.5955	0.9804
343.15	0.0512	0.9869

3.5. Conclusions

The data of the liquid-liquid equilibrium of the Brazil nut oil + ethanol + water system were well described by the NRTL model which, through liquid-liquid flash, allowed to determine the calculated critical solution temperatures for overall compositions with the same water concentration ranges found in the solid-liquid equilibrium data. A linear relationship was determined between critical solution temperatures and the ethanol mass fraction in the solvent. The solid-liquid equilibrium isotherms were described in two different regions, which allowed

determining the equilibrium constants ($\partial N/\partial C_p$) for the different temperatures and the linear correlation between them.

3.6. Acknowledgment

The authors wish to acknowledge Coopavam (Juruena/MT, Brazil) for kindly supplying the Brazil nut oil and the semi-defatted Brazil nut marc. The authors thank the Bioprocess and Metabolic Engineering Laboratory and the Laboratory of Process Engineering. This study was supported by FAPESP (2014/21252-0, 2016/10636-8) and CNPq (406856/2013-3, 305870/2014-9, 309780/2014-4). Sampaio Neto thanks Federal University of Mato Grosso and CAPES for the PhD scholarship and financial support (PROEX - 2952/2011).

3.7. Literature Cited

- Abraham, G., Hron, R.J., Koltun, S.P., 1988. Modeling the solvent extraction of oilseeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65, 129–135. doi:10.1007/BF02542564
- Abraham, G., Hron, R.J., Kuk, M.S., Wan, P.J., 1993. Water Accumulation in the Alcohol Extraction of Cottonseed. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70, 207–208.
- Antoniosi Filho, N.R., Mendes, O.L., Lanças, F.M., 1995. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographia* 40, 557–562. doi:10.1007/BF02290268
- AOCS, 2009. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 6th ed. AOCS Press, Champaign, IL.
- Batista, E.A.C., Monnerat, S., Stragevitch, L., Pina, C.G., Gonçalves, C.B., Meirelles, A.J.A., 1999. Prediction of liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids, and ethanol. *J. Chem. Eng. Data* 44, 1365–1369. doi:10.1021/jc9900169
- Bäumler, E.R., Carrín, M.E., Carelli, A.A., 2016. Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent. *J. Food Eng.* 178, 190–197. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.01.020
- Bessa, L.C.B.A., Ferreira, M.C., Shiozawa, S., Batista, E.A.C., Meirelles, A.J.A., 2015. (Liquid+liquid) equilibrium of systems involved in the stepwise ethanolysis of vegetable oils. *J. Chem. Thermodyn.* 89, 148–158. doi:10.1016/j.jct.2015.04.036
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., 1978. Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building. John Wiley & Sons Canada, Ltd, Canada.
- Brazil, 2001. Law n° 10.357, 12/27/2001. It establishes control and inspection standards on

- chemical products that can be directly or indirectly destined to the illicit elaboration of narcotic, psychotropic or addictive substances (in portuguese). Brasilia, DF.
- Cerutti, L.M.M.N., Ulson de Souza, A.A., Guelli Ulson de Souza, S.M. de A., 2012. Solvent extraction of vegetable oils : Numerical and experimental study. *Food Bioprod. Process.* 90, 199–204. doi:10.1016/j.fbp.2011.03.002
- Chien, J.T., Hoff, J.E., Chen, L.F., 1988. Simultaneous dehydration of 95% ethanol and extraction of crude oil from dried ground corn. *Cereal Chem.* 65, 484–486.
- Chien, J.T., Hoff, J.E., Lee, M.J., Lin, H.M., Chen, Y.J., Chen, L.F., 1990. Oil extraction of dried ground corn with ethanol. *Chem. Eng. J.* 43, B103–B113.
- Chiyoda, C., Peixoto, E.C.D., Meirelles, A.J.A., Rodrigues, C.E.C., 2010. Liquid–liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 299, 141–147. doi:10.1016/j.fluid.2010.09.024
- Chunhieng, T., Hafidi, A., Pioch, D., Brochier, J., Montet, D., 2008. Detailed study of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil micro-compounds: Phospholipids, tocopherols and sterols. *J. Braz. Chem. Soc.* 19, 1374–1380. doi:10.1590/S0103-50532008000700021
- Dijkstra, A.J., Segers, J.C., 2007. Production and refining of oils and fats, in: Gunstone, F.D., Harwood, J.L., Dijkstra, A.J. (Eds.), *The Lipid Hand Book with CD*. CRC Press, Boca Raton, pp. 143–262.
- Ferreira, M.C., Bessa, L.C.B. a., Shiozawa, S., Meirelles, A.J.A., Batista, E.A.C., 2015. Liquid–liquid equilibrium of systems containing triacylglycerols (canola and corn oils), diacylglycerols, monoacylglycerols, fatty acids, ester and ethanol at T/K=303.15 and 318.15. *Fluid Phase Equilib.* 404, 32–41. doi:10.1016/j.fluid.2015.06.027
- Follegatti-Romero, L.A., Lanza, M., Silva, C.A.S., Batista, E.A.C., Meirelles, A.J.A., 2010. Mutual solubility of pseudobinary systems containing vegetable oils and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 55, 2750–2756. doi:10.1021/je900983x
- Food and Drug Administration-FDA/USA, 2012. Guidance for Industry: Q3C–Tables and List. Rockville.
- Hartman, L., Lago, R.C.A., 1973. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract.* 22, 475–476.
- Hojilla-Evangelista, M.P., Johnson, L.A., 2002. Factors affecting oil extraction/water adsorption in sequential extraction processing of corn. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 815–823. doi:10.1007/s11746-002-0564-9

- Hojilla-Evangelista, M.P., Johnson, L.A., Myers, D.J., 1992. Sequential Extraction Processing of Flaked Whole Corn - Alternative Corn Fractionation Technology for Ethanol-Production. *Cereal Chem.* 69, 643–647.
- IUPAC, 1979. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives Part I (sections I and II), 6th ed. Pergamon Press, Great Britain.
- Kwiatkowski, J.R., Cheryan, M., 2002. Extraction of oil from ground corn using ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 825–830. doi:10.1007/s11746-002-0565-8
- Ladish, M.R., Tsao, G.T., 1982. Vapour phase dehydration of aq. alcohol mixt. - using cellulose, starch, corn cobs etc. as dehydrating agent. US4345973-A.
- Lanza, M., Sanaiotti, G., Batista, E.A.C., Poppi, R.J., Meirelles, A.J.A., 2009. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Vegetable Oils , Anhydrous Ethanol , and Hexane at (313.15 , 318.15 and 328.15 K). *J. Chem. Eng. Data* 54, 1850–1859. doi:10.1021/je800961a
- Lima, B.R., Silva, F.M.A., Koolen, H.H.F., Almeida, R.A., Souza, A.D.L., 2014. Solid Phase Extraction of Phospholipids from Brazil Nut (*Bertholletia excelsa*) and Their Characterization by Mass Spectrometry Analysis. *Mass Spectrom. Lett.* 5, 115–119. doi:10.5478/MSL.2014.5.4.115
- Majumdar, G.C., Samanta, A.N., Sengupta, S.P., 1995. Modeling solvent extraction of vegetable oil in a packed bed. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72, 971–979. doi:10.1007/BF02660708
- Marcilla, A., Ruiz, F., Garcia, A.N., 1995. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.* 112, 273–289.
- Miraliakbari, H., Shahidi, F., 2008. Lipid Class Compositions, Tocopherols and Sterols of Tree Nut Oils Extracted with Different Solvents. *J. Food Lipids* 15, 81–96. doi:10.1111/j.1745-4522.2007.00104.x
- Oliveira, C.M., Garavazo, B.R., Rodrigues, C.E.C., 2012. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. *J. Food Eng.* 110, 418–427. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.12.027
- Oliveira, R., Oliveira, V., Aracava, K.K., Rodrigues, C.E.C., 2012. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol - A response surface approach. *Food Bioprod. Process.* 90, 22–31. doi:10.1016/j.fbp.2011.01.004
- Queiroga Neto, V., Bakke, O.A., Ramos, C.M.P., Bora, P.S., Letelier, J.C., Conceição, M.M., 2009. Brazil Nut (*Bertholletia excelsa* hbk) Seed Kernel Oil: Characterization and Thermal

- Stability. *Rev. Bras. Biol. e Farmácia* 3, 33–42.
- Rao, R.K., Arnold, L.K., 1958. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. Pilot plant extraction of cottonseed. *J. Am. Oil Chem. Soc.*
- Rao, R.K., Arnold, L.K., 1956a. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33, 82–84.
- Rao, R.K., Arnold, L.K., 1956b. Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapeseed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33, 389–391. doi:10.1007/BF02630762
- Rao, R.K., Krishna, M.G., Zaheer, S.H., Arnold, L.K., 1955. Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 32, 420–423. doi:10.1007/BF02639700
- Robertson, G.H., Pavlath, A.E., 1986. Simultaneous water adsorption from ethyl alcohol and oil extraction from corn. *Energy Agric.* 5, 295–308. doi:10.1016/0167-5826(86)90028-8
- Rodrigues, C.E.C., Longo, N.M., Silva, C.C., Aracava, K.K., Garavazo, B.R., 2011. Ethanolic extraction of soybean oil: Oil solubility equilibria and kinetic studies. *Chem. Eng. Trans.* 24, 811–816. doi:10.3303/CET1124136
- Rodrigues, C.E.C., Oliveira, R., 2010. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. *Int. J. Food Sci. Technol.* 45, 813–820. doi:10.1111/j.1365-2621.2010.02202.x
- Rodrigues, C.E.C., Pessôa Filho, P.A., Meirelles, A.J.A., 2004. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocopherols. *Fluid Phase Equilib.* 216, 271–283. doi:10.1016/j.fluid.2003.11.008
- Rodrigues, C.E.C., Silva, A.F., Marsaioli, A., Meirelles, A.J.A., 2005. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction : Liquid - Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* 50, 517–523. doi:10.1021/je049687j
- Rodrigues, J.E., Araújo, M.E., Azevedo, F.F.M., Machado, N.T., 2005. Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 34, 223–229. doi:10.1016/j.supflu.2004.11.018
- Santos, O.V., Corrêa, N.C.F., Carvalho, R.N., Costa, C.E.F., França, L.F.F., Lannes, S.C.S., 2013. Comparative parameters of the nutritional contribution and functional claims of Brazil nut kernels, oil and defatted cake. *Food Res. Int.* 51, 841–847. doi:10.1016/j.foodres.2013.01.054
- Santos, O.V., Corrêa, N.C.F., Soares, F.A.S.M., Gioielli, L.A., Costa, C.E.F., Lannes, S.C.S., 2012. Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut oil obtained by different

- extraction processes. *Food Res. Int.* 47, 253–258. doi:10.1016/j.foodres.2011.06.038
- Sawada, M.M., Venâncio, L.L., Toda, T.A., Rodrigues, C.E.C., 2014. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. *Food Res. Int.* 62, 662–670. doi:10.1016/j.foodres.2014.04.039
- Shiozawa, S., Bessa, L.C.B.A., Ferreira, M.C., Meirelles, A.J.A., Batista, E.A.C., 2015. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Monoacylglycerols and Diacylglycerols. *J. Chem. Eng. Data* 60, 2371–2379. doi:10.1021/acs.jced.5b00278
- Silva, C.A.S., Sanaïotti, G., Lanza, M., Follegatti-Romero, L.A., Meirelles, A.J.A., Batista, E.A.C., 2010. Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 55, 440–447. doi:10.1021/jc900409p
- Silva, L.H.M., Coimbra, J.S.R., Meirelles, A.J.A., 1997. Equilibrium Phase Behavior of Poly(ethylene glycol) + Potassium Phosphate + Water Two-Phase Systems at Various pH and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 42, 398–401. doi:10.1021/jc9602677
- Stragevitch, L., D'Ávila, S.G., 1997. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-liquid Equilibrium Data. *Brazilian J. Chem. Eng.* 14. doi:10.1590/S0104-66321997000100004
- Taylor, B.N., Kuyatt, C.E., 1994. Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results. US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- United States Department of Agriculture (USDA), 2016. Full Report (All Nutrients): 12078, Nuts, brazilnuts, dried, unblanched [WWW Document]. Natl. Nutr. Database Stand. Ref. Release 28. URL <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods>
- Veloso, G.O., Krioukov, V.G., Vielmo, H.A., 2005. Mathematical modeling of vegetable oil extraction in a counter-current crossed flow horizontal extractor. *J. Food Eng.* 66, 477–486. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.04.019
- Wakelyn, P.J., Wan, P.J., Akoh, C.C., 2006. Solvent extraction to obtain edible oil products, in: Akoh, C.C. (Ed.), *Handbook of Functional Lipids*. CRC Press, Boca Raton, pp. 89–131.

**CAPÍTULO 4. EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA TORTA
SEMIDEESENGORDURADA DE BABAÇU COM ETANOL:
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E EXTRAÇÃO
SÓLIDO-LÍQUIDO EM UM ÚNICO ESTÁGIO**

Artigo a ser submetido à revista “Journal of Food Engineering”

Extração de óleo da torta semidesengordurada de babaçu com etanol: equilíbrio líquido-líquido e extração sólido-líquido em um único estágio

Oscar Zalla Sampaio Neto^{1,2}, Eduardo Augusto Caldas Batista², Selma Bergara Almeida³, Antonio José de Almeida Meirelles²

¹Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), Faculdade de Nutrição, Av. Fernando Correa da Costa 2367, CEP 78060-900, Cuiabá, MT, Brasil.

²Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Rua Monteiro Lobato 80, CEP 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

³Sensus Consultoria e Treinamento, Rua Dr. Diogo Prado, 134, CEP 13024-210, Campinas, SP, Brasil.

RESUMO

O óleo de babaçu desempenha papel de destaque entre os óleos extraídos da biodiversidade brasileira. Este trabalho se dedica ao levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido para sistemas envolvendo óleo de babaçu e etanol na faixa de temperatura entre 25 e 45 °C, como estudo preliminar no desenvolvimento de um extrator multiuso para os óleos da biodiversidade brasileira. O óleo de babaçu apresentou composição majoritária em triacilgliceróis tri-saturados, enquanto a farinha semidesengordurada de babaçu apresentou umidade de $6,94 \% \pm 0,19$ e teor de óleo de $11,45 \% \pm 0,0002$ em massa. O equilíbrio líquido-líquido foi bem descrito pelo modelo NRTL com parâmetros em função da temperatura, com um desvio médio global de 0,67 % entre os dados experimentais e calculados para as composições das fases. A boa solubilidade do óleo no etanol anidro evidenciou-se pela sua total miscibilidade a partir dos 35 °C. Além disso, a 25 °C com teores de água inferiores a 1 % foram obtidas frações mássicas na fase alcoólica próximas a 0,27. Já os dados de equilíbrio sólido-líquido indicaram que as baixas concentrações obtidas no extrato têm como fator determinante a adsorção preferencial da fase refinado. A farinha semidesengordurada de babaçu apresentou uma retenção inferior a 1. Da comparação entre os dados dos equilíbrios líquido-líquido e sólido-líquido pode-se concluir que, apesar da significativa solubilidade do óleo no etanol, foram obtidos baixos rendimentos de extração com baixas concentrações de óleo no extrato, indicando a predominância da interação sólido-soluto.

PALAVRAS-CHAVE: solubilidade mútua; modelo NRTL; adsorção preferencial; bioetanol; extração sólido-líquido.

ABSTRACT

Babassu oil plays a prominent role among the oils extracted from Brazilian biodiversity. This work presents liquid-liquid and solid-liquid equilibrium data for systems involving babassu oil and ethanol in the temperature range between 25 and 45 °C, as a preliminary study in the development of a multipurpose extractor for Brazilian biodiversity oils. The babassu oil has a majority composition in trisaturated triacylglycerols, while the semi-defatted babassu marc had a moisture content of $6.94\% \pm 0.19$ and an oil content of $11.45\% \pm 0.0002$ in mass. The liquid-liquid equilibrium was well described by the NRTL model with parameters as a function of temperature, with an overall mean deviation of 0.67% between the experimental data and calculated for the phases compositions. The good oil solubility in the anhydrous ethanol was evidenced by its total miscibility from 35 °C. In addition, at 25 °C with water contents lower than 1% were obtained mass fractions in the alcoholic phase close to 0.27. The solid-liquid equilibrium data indicated that the low concentrations obtained in the liquid phase have as a determining factor the preferential retention of the raffinate phase. The semi-defatted babassu marc had a retention index of less than 1. From the comparison between liquid-liquid and solid-liquid equilibrium data it can be concluded that, despite the significant solubility of the oil in ethanol, low extraction yields were obtained with low concentrations of oil in the extract, indicating the predominance of the solid-solute interaction.

KEY WORDS: mutual solubility; NRTL method; preferential adsorption; bioethanol; solid-liquid extraction

4.1. INTRODUÇÃO

A industrialização de óleos obtidos de sementes, frutos, entre outros, desempenha um papel importante na economia brasileira, sendo os óleos utilizados nos setores alimentício, cosmético e farmacêutico, além da crescente utilização no setor energético do país, alicerçado pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que tem na Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel em qualquer parte do território nacional (Brasil, 2005). O Brasil conta ainda com uma Política Nacional de Biodiversidade, instituída pelo decreto 4.339 de 22 de agosto de 2002, que em seus princípios apregoa o conhecimento e uso sustentável dos componentes da biodiversidade. Projetos como o Fundo Amazônia, criado em 2008 e administrado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), demonstram a preocupação com

a redução do desmatamento da floresta bem como o incentivo a atividades econômicas desenvolvidas a partir do seu uso sustentável, promovendo a redução da pobreza. Nos biomas brasileiros existem várias espécies com alto teor de óleo que ainda não foram devidamente estudadas.

Cooperativas, associações e outros tipos de organizações constituídas em comunidades rurais do interior do Brasil normalmente realizam a extração de óleos vegetais de sementes ou castanhas da floresta e do cerrado por prensagem mecânica contínua, devido ao seu baixo custo de instalação, operação e manutenção, simplicidade e rapidez de operação, adequando-se perfeitamente à realidade dessas organizações formais ou não.

Nesse contexto destaca-se o óleo de babaçu, extraído das sementes da palmeira babaçu (*Attalea speciosa*), como um dos produtos de maior importância na cadeia da sociobiodiversidade brasileira. Este óleo é caracterizado pela sua cor clara, levemente amarelada contendo um elevado nível de ácidos graxos saturados de cadeia curta, sendo o ácido láurico o mais abundante, com fração mássica entre 0,40 e 0,55. Já os ácidos graxos insaturados representam de 10 % a 26 % em base mássica (Ceriani et al., 2008).

No contexto que se insere este trabalho, a utilização do etanol como solvente é fundamental devido às suas qualidades e características na realidade brasileira, com destaque para o seu maior potencial de redução de impactos ambientais, tais como a emissão de gases do efeito estufa, de ser um produto renovável elaborado por via biotecnológica, atóxico, seguro à saúde humana e de baixa inflamabilidade quando comparado à utilização de hexano. No interior da floresta amazônica e em comunidades rurais no interior do Brasil, este último apresenta sérias restrições, já que é um produto de comercialização controlada pelo governo brasileiro.

De acordo com Rao and Arnold (1956), o óleo de babaçu é miscível em 99,9 % de etanol anidro a 30 °C. Já a 45 °C, o óleo é miscível em etanol hidratado (2 % em massa de água). Portanto, a solubilidade do óleo é afetada pelo teor de água presente no etanol.

Este trabalho contribuiu com dados experimentais importantes para o desenvolvimento do processo de extração de óleos vegetais da biodiversidade com o uso de etanol.

4.2. MATERIAL

O óleo bruto de babaçu e a torta semidesengordurada pós prensagem mecânica foram gentilmente cedidos pela Cooperativa dos Pequenos Produtores Agroextrativistas de Lago do Junco Ltda. (COPPALJ/MA – Brasil). O etanol anidro utilizado do fabricante Synth

com pureza mássica superior a 99,5 %. A água utilizada foi deionizada e micro filtrada (Millipore, modelo Direct-Q 3UV, França).

O óleo bruto de babaçu foi submetido, em laboratório, a processo de desacidificação química com NaOH. A torta semidesengordurada pós prensagem de babaçu, que foi recebida na forma de agregados sólidos, blocos médios de 5 a 15 cm, foi desintegrada em um moinho de facas produzindo uma farinha semidesengordurada. Tanto o óleo desacidificado quanto a farinha de babaçu foram armazenados em embalagens de nylon/polietileno sob refrigeração a 5 °C com o intuito de prevenir as possíveis deteriorações enzimática e oxidativa.

4.3. MÉTODOS

4.3.1. Analíticos

Para caracterização da farinha semidesengordurada de babaçu foram determinadas a umidade, teor de lipídeos, diâmetro médio das partículas, densidade absoluta e porosidade interna. Foram utilizadas as seguintes metodologias, respectivamente: Titulador Titrino Karl Fisher (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Suíça) acoplado a um forno Thermoprep e linha de nitrogênio para arraste da umidade; extração em Soxhlet tendo como solvente etanol anidro, seguindo método oficial Bc 3-49 (AOCS, 2009). A mesma adaptação metodológica foi utilizada por Baümler et al. (2016); análise granulométrica com a utilização do jogo de peneiras da série Tyler (Bertel, Brasil); picnometria de gás hélio e adsorção física de nitrogênio.

Já para o óleo de babaçu foram feitas análises para determinar a composição em ácidos graxos e em triacilgliceróis, os teores de ácidos graxos livres e de umidade. A composição em ácidos graxos do óleo de babaçu desacidificado foi determinada por cromatografia gasosa de acordo com o método oficial Ce 1 – 62 da American Oil Chemists' Society (AOCS, 2009) precedida pela metodologia proposta por Hartman and Lago (1973) de preparo do óleo. As condições operacionais do cromatógrafo seguiram as determinadas por Lanza et al. (2009). Utilizou-se o algoritmo sugerido por Antoniosi Filho et al. (1995) para determinação da provável composição em triacilgliceróis (TAG). O teor de ácidos graxos livres foi determinado seguindo o método oficial 2201 da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1979) utilizando-se um titulador automático (Metrohm, modelo Titrando 808, Suíça). O teor de água do óleo de babaçu desacidificado, do etanol anidro, assim como das fases oleosa (FO) e alcoólica (FA) em equilíbrio líquido-líquido e do extrato do equilíbrio sólido-líquido, foi determinado de acordo com o método oficial Ca 23 – 55 (AOCS, 2009) com o auxílio de um titulador Karl Fisher Coulométrico (Metrohm, modelo 831, Suíça).

Ainda para FO, FA e o extrato dos experimentos de equilíbrio, as concentrações de óleo foram determinadas após a evaporação da parte volátil (etanol + água) até massa constante a 100°C em uma estufa de circulação de ar forçada (Tecnal, modelo TE-395, Brasil). O teor de etanol foi determinado por diferença de massa. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

4.3.2. Experimentais

4.3.2.1 Equilíbrio Líquido-Líquido

Com as composições do ponto de mistura predeterminadas e com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 10^{-4} g (Precisa, modelo XT220A, Suíça), massas de óleo de babaçu desacidificado, etanol anidro e água foram adicionadas em uma célula de vidro encamisada com capacidade de 50 mL. Esta metodologia é similar às utilizadas por Bessa et al. (2015), Ferreira et al. (2015), Shiozawa et al. (2015) e Sampaio Neto et al (2018). Após o lacre da célula, as misturas foram submetidas a agitação vigorosa, realizada com auxílio de um agitador magnético, durante 30 minutos. Com o sistema mantido em repouso por 24 h sob temperatura constante, com o auxílio de um banho termostático com circulação externa (Cole Parmer, model 12101 - 55, USA) com precisão de $\pm 0,01^\circ\text{C}$, formavam-se duas fases límpidas, bem definidas separadas por uma interface, caracterizando que o equilíbrio líquido-líquido foi estabelecido. Alcançado o equilíbrio, amostras da fase alcoólica (FA), superior, e da fase oleosa (FO), inferior, foram retiradas com o auxílio de seringas e agulhas. Para evitar a separação de fases das amostras coletadas devido à diferença de temperatura, foram adicionadas quantidades conhecidas de hexano na função de cosolvente.

Utilizando as metodologias analíticas descritas anteriormente e realizando-se análises em triplicata, a composição das fases foi determinada, sendo possível avaliar a qualidade dos dados obtidos através da metodologia desenvolvida por Marcilla et al. (1995) e aplicada para sistemas graxos por Rodrigues et al. (2005), que avalia os desvios do balanço de massa global do sistema. Para os autores, desvios inferiores a 0,5 % no balanço de massa global indicam uma boa qualidade para os resultados experimentais obtidos. Os desvios são calculados pela Eq.4.1.

$$\delta(\%) = \frac{[(M^{FO} + M^{FA}) - M^{PM}]}{M^{PM}} \cdot 100 \quad \text{Eq.4.1}$$

sendo M^{FO} e M^{FA} as massas calculadas para as fases oleosa e alcoólica, respectivamente, e M^{PM} a soma das massas de óleo, água e etanol adicionados no experimento na formação do ponto de mistura.

4.3.2.2 Equilíbrio Sólido-Líquido

Neste trabalho foi utilizada a mesma metodologia descrita por Cerutti et al. (2012) e Majumdar et al. (1995), que estudaram o equilíbrio sólido-líquido para os sistemas soja laminada-hexano e farelo de arroz-hexano, respectivamente. Nesta metodologia, garantido o tempo de equilíbrio, a composição da fase extrato (líquida) é a mesma, seja na miscela retida nos poros do sólido ou externa ao sólido. A fase refinado é constituída por duas regiões: a matriz sólida, formada por material inerte, óleo e água e a miscela retida em seus poros, por sua vez composta por óleo, etanol e água. Foi estudada a influência de duas variáveis: a relação mássica sólido/solvente (R), no intervalo de 5 a 60 %, e a temperatura, utilizando os mesmos valores do equilíbrio líquido-líquido (25, 35 e 45 °C). Com as relações sólido/solvente predeterminadas e com o auxílio de uma balança de precisão de 10^{-4} g (Precisa, modelo XT220A, Suíça), massas de farinha semidesengordurada de babaçu e etanol anidro foram adicionadas em erlenmeyers de 250 mL de boca esmerilhada e lacrados. Após o seu lacre, os erlenmeyers eram submetidos à agitação de 250 rpm por 48 h em incubadora *shaker* (GMI, modelo Innova 4430, EUA) com precisão de 0,01°C. Todo o sistema foi pesado antes e depois da agitação de forma a garantir a manutenção da relação sólido/solvente. Alcançado o equilíbrio e com o auxílio de seringas acopladas com filtros pvdf (0,22 μ m - 30 mm) foram retiradas amostras da fase extrato e sua massa determinada. A essas amostras foram adicionadas massas conhecidas de hexano, na função de cosolvente, com o intuito de evitar a separação de fases, causada pelo abaixamento da temperatura. A composição do extrato foi determinada conforme descrição anterior, realizando-se análises em triplicata. A composição da fase sólida foi determinada por balanço de massa. Para a determinação do tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio foram realizados experimentos prévios, em triplicata, com retirada de alíquotas sucessivas em 24, 48 e 72 h. Os resultados foram avaliados por Análise da Variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.3.3 Modelagem Termodinâmica

A modelagem termodinâmica realizada neste trabalho seguiu a forma de ajuste inicialmente proposta por (Batista et al., 1999) e utilizada por Rodrigues et al. (2004), Rodrigues et al. (2005), Lanza et al. (2009), Follegatti-Romero et al. (2010), Chiyoda et al. (2010), Silva et al. (2010), Dagostin et al. (2015), Ferreira et al. (2015) e, Shiozawa et al. (2015), entre outros. Desta forma os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foram usados para ajustar os parâmetros do modelo NRTL. As unidades de composições usadas foram em base mássica devido à grande diferença entre as massas molares dos constituintes do sistema, além de

considerar o óleo de babaçu desacidificado como constituído apenas por um único triacilglicerol equivalente, isto é, com massa molar igual à massa molar média dos seus triacilgliceróis. Neste modelo NRTL, o coeficiente de atividade é representado pela Eq.4.2.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^K \tau_{ji} G_{ji} w_j / \bar{M}_j}{\sum_{j=1}^K G_{ji} w_j / \bar{M}_j} + \sum_{j=1}^K \left[\frac{w_j G_{ij}}{\bar{M}_j \sum_{k=1}^K G_{kj} w_k / \bar{M}_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^K \tau_{ji} G_{kj} w_k / \bar{M}_k}{\sum_{k=1}^K G_{kj} w_k / \bar{M}_k} \right) \right] \quad \text{Eq.4.2}$$

sendo:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \text{Eq.4.3}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad \text{Eq.4.4}$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \text{Eq.4.5}$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0,ij} + A_{1,ij} T \quad \text{Eq.4.6}$$

sendo que γ_i é o coeficiente de atividade do componente i ; \bar{M} é a massa molar e w a fração mássica; Δg_{ij} and τ_{ij} representam a energia molecular de interação entre os componentes i e j ; α_{ij} é o parâmetro de não aleatoriedade da mistura; T é a temperatura absoluta e $A_{0,ij}$; $A_{0,ji}$; $A_{1,ij}$; $A_{1,ji}$ são os parâmetros energéticos característicos das interações dos pares i e j com dependência da temperatura. Desta forma, para o sistema estudado são necessários ajustar cinco parâmetros para cada par de componentes. Para o ajuste desses parâmetros foi utilizada a metodologia proposta por Stragevitch and D'Avila (1997) de minimização da função objetivo das composições, Eq.4.7, executada em programa desenvolvido em linguagem FORTRAN.

$$OF(w) = \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{FA,exp} - w_{i,n,m}^{FA,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FA}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{FO,exp} - w_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}} \right)^2 \right] \quad \text{Eq.4.7}$$

sendo D o número total de grupos, N o número total de linhas de amarração, K o número total de componentes, w a fração mássica; os subscritos i , n e m são os componentes, as linhas de amarração o número do grupo, respectivamente; e os sobrescritos FA e FO referem-se as fases alcoólica e oleosa, respectivamente; exp e $calc$ referem-se as composições experimentais e

calculadas, respectivamente; $\sigma_{w_{i,n,m}^{FA}}$ e $\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}$ são os desvios padrões observados na composição das duas fases líquidas. O desvio médio entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases foi calculado pela Eq.4.8:

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[\left(w_{i,n}^{FA, \text{exp}} - w_{i,n}^{FA, \text{calc}} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FO, \text{exp}} - w_{i,n}^{FO, \text{calc}} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad \text{Eq.4.8}$$

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1. Caracterização do óleo de babaçu desacidificado

Para esta caracterização vale destacar que o óleo de babaçu é um produto florestal não madeireiro e por isso pode apresentar variações regionais. Nesse sentido, Santos et al. (2013) apresentam os resultados da composição em ácidos graxos do óleo de babaçu obtido de diferentes regiões do estado do Maranhão (Brasil). Os autores concluíram que as variações na composição em ácidos graxos podem ser utilizadas como critério para autenticação geográfica de origem. Além da variação proporcionada por características regionais, outro fator de variação pode ser o método de extração como foi observado por Ferrari e Soler (2015).

Com relação à composição em ácidos graxos e de forma similar ao encontrado por Santos et al. (2013), Reipert et al. (2011) e no Codex Alimentarius (2009), neste trabalho foram identificados oito ácidos graxos constituintes do óleo de babaçu. A Tabela 4.1 apresenta a composição em ácidos graxos para os óleos de babaçu obtidos neste trabalho e nos trabalhos realizados por Ferrari and Soler (2015), Reipert et al. (2011), Santos et al. (2013) e do Codex Alimentarius (2009). A variação das composições dos diferentes trabalhos é justificada pela diferença de origem, pelo processo de extração e pela utilização ou não de métodos de refino. Destaca-se que, em todos os trabalhos, o ácido graxo majoritário é o láurico. Outros ácidos graxos constituintes do óleo de babaçu são mirístico, oleico, palmítico, caprílico e cáprico, tendo como minoritários o esteárico e o linoleico.

A Tabela 4.2 apresenta a composição provável em triacilgliceróis (TAG) e a massa molar média do óleo de babaçu desacidificado (\bar{M}_{TAG}). Os símbolos apresentados na Tabela 4.1, que identificam os ácidos graxos, são utilizados na Tabela 4.2 para nomear os TAGs. Os TAGs apresentados na Tabela 4.2 são os que apresentaram a maior concentração no grupo de isômeros com o mesmo número de carbonos e com a mesma quantidade de duplas ligações. Esses grupos de isômeros apresentaram massa molar que variou de 526,80 a 777,26.

Tabela 4.1. Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu (em fração mássica)

Ácido Graxo (símbolo)	^a C _x :y	^b M (g.gmol ⁻¹)	Este trabalho	Ferrari e Soler (2015)	Reipert et al. (2011)	Santos et al.(2013)	Codex Alimentarius (2009)
Capróico (Ca)	C6:0	116,16	nd	0,27	nd	nd	Nd
Caprílico (Cp)	C8:0	144,22	6,66	4,77	8,06	4,54	2,6 – 7,3
Cáprico (C)	C10:0	172,27	7,05	5,21	6,46	7,99	1,2 – 7,6
Láurico (L)	C12:0	200,32	54,55	42,79	47,42	48,93	40,0 – 55,0
Mirístico (M)	C14:0	228,38	16,99	14,11	15,47	15,64	11,0 – 27,0
Palmítico (P)	C16:0	256,43	3,18	8,85	7,60	7,46	5,2 – 11,0
Esteárico (S)	C18:0	284,49	2,11	3,57	2,81	1,65	1,8 – 7,4
Oleico (O)	C18:1	282,47	7,76	17,48	10,28	10,55	9,0 – 20,0
Linoleico (Li)	C18:2	280,45	1,70	2,88	1,90	3,24	1,4 – 6,6
Araquidico (A)	C20:0	312,54	nd	0,07	nd	nd	Nd
Σ Saturado			90,54	79,64	87,82	86,21	
Σ Insaturado			9,46	20,36	12,18	13,79	
^c IV			7,0	20,0	8,8	10,7	

^aC_x:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações. ^bM= massa molar. ^c índice de iodo (IV) de acordo com o método oficial AOCS Cd 1c-85(AOCS, 2009). nd: não detectado

Tabela 4.2. Composição provável em triacilgliceróis do óleo de babaçu desacidificado

^a TAG principal	^b grupo (x:y)	^c M(g · mol ⁻¹)	^d 100 _w	^e 100 _x
CpCpL	28:0	526,80	1,41	1,75
CpCL	30:0	554,85	2,74	3,22
LLCp	32:0	582,90	9,95	11,12
LLC	34:0	610,96	12,68	13,53
LLL	36:0	639,01	23,46	23,90
LLM	38:0	667,06	17,15	16,74
MML	40:0	695,12	7,72	7,24
LLS	42:0	723,17	3,68	3,32
LMS	44:0	751,22	1,29	1,12
CpOL	38:1	665,05	2,18	2,14
COL	40:1	693,10	2,47	2,32
LOL	42:1	721,16	7,17	6,48
LOM	44:1	749,21	3,86	3,36
LOP	46:1	777,26	1,22	1,03
CLiL	40:2	691,09	0,54	0,51
LLiL	42:2	719,14	1,58	1,43
LLiM	44:2	747,19	0,90	0,79
\bar{M}_{TAG}		651,63		

^aGrupos com composição total de triacilgliceróis (TAG) superiores a 0,5 %. ^bx:y, x=número de carbonos (desconsiderado o carbono do glicerol); y=número de duplas ligações. ^cM=massa molar; ^dw=fração mássica; ^ex=fração molar.

Esta composição em TAG para o óleo desacidificado de babaçu resultou em uma massa molar média de 651,63. Similar ao observado por Reipert et al. (2011), os TAGs são em sua maioria tri-saturados. O óleo de babaçu bruto apresentou fração mássica de

1,883 % [$\pm 0,017$] para os ácidos graxos livres, expresso em ácido láurico, enquanto o óleo de babaçu desacidificado de 0,203 % [$\pm 0,002$]. O óleo de babaçu desacidificado apresentou umidade de 0,077 % [$\pm 0,0007$].

4.4.2. Caracterização da torta semidesengordurada de babaçu

A torta semidesengordurada de babaçu apresentou composição em porcentagem mássica de umidade de 6,94 % $\pm 0,1899$ e para o óleo de 11,45 % $\pm 0,0002$. Sua densidade absoluta foi de 1,10 g/cm³. Com relação a sua caracterização geométrica, apresentou diâmetro médio de Sauter de 662,72 μm e porosidade de 0,024.

4.4.3. Equilíbrio líquido-líquido

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de equilíbrio líquido-líquido obtidos para os sistemas pseudoternários constituídos de óleo de babaçu desacidificado, etanol anidro e água a diferentes temperaturas. Além das composições, são apresentados os desvios do balanço de massa global para cada experimento, calculados pela Eq.4.1

Tabela 4.3. Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas constituídos de óleo de babaçu desacidificado (1), etanol anidro (2) e água a diferentes temperaturas

T (K)	Ponto de mistura (PM)			Fase alcoólica (FA)			Fase oleosa (FO)			$\delta(\%)$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
25	0,5009	0,4982	0,0009	0,2718	0,7262	0,0020	0,6701	0,3292	0,0007	0,04
	0,4979	0,4922	0,0099	0,1313	0,8487	0,0200	0,7952	0,2018	0,0030	0,07
	0,5020	0,4779	0,0201	0,0779	0,8793	0,0429	0,8477	0,1483	0,0040	0,14
	0,5019	0,4694	0,0287	0,0523	0,8858	0,0619	0,8740	0,1218	0,0042	0,16
	0,5005	0,4584	0,0411	0,0334	0,8682	0,0983	0,8941	0,1013	0,0046	0,39
33	0,5009	0,4982	0,0009	Não ocorreu separação de fases						
	0,4992	0,4905	0,0103	0,2122	0,7695	0,0183	0,7521	0,2432	0,0047	0,08
	0,5020	0,4777	0,0203	0,1046	0,8511	0,0443	0,8075	0,1868	0,0057	0,22
	0,4978	0,4729	0,0293	0,0656	0,8721	0,0623	0,8343	0,1595	0,0062	0,15
	0,5126	0,4468	0,0406	0,0433	0,8648	0,0919	0,8868	0,1065	0,0067	0,38
45	0,5009	0,4982	0,0009	Não ocorreu separação de fases						
	0,4963	0,4938	0,0099	0,2645	0,7188	0,0167	0,6516	0,3416	0,0068	0,09
	0,4793	0,5009	0,0198	0,1442	0,8176	0,0382	0,7536	0,2386	0,0078	0,17
	0,5090	0,4613	0,0297	0,0877	0,8476	0,0647	0,8111	0,1801	0,0088	0,24
	0,5076	0,4514	0,0410	0,0602	0,8489	0,0909	0,8573	0,1335	0,0092	0,40

1- óleo; 2- etanol; 3- água; w =fração mássica,^aA incerteza da temperatura é de 0,01°C e o desvio relativo médio para as frações mássicas foi de 0,20.

. A boa qualidade dos dados experimentais pode ser verificada pelos baixos desvios, que são inferiores a 0,5 %. Da mesma forma, as *linhas de amarração* obtidas pelas regressões lineares entre o ponto de mistura e as composições das fases alcoólica e oleosa de cada

experimento, representadas na Figura 4.2, resultaram em coeficientes de correlação com valores médios superiores a 0,99, assegurando desvios experimentais baixos nos balanços de massa.

4.4.4. Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido

A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros ajustados, em função da temperatura, do modelo NRTL para todos os sistemas estudados. A Tabela 4.5 apresenta os desvios entre os dados experimentais e calculados em ambas as fases, calculados pela Eq. 4. 7. O desvio médio global foi de 0,67 %. Os baixos valores dos desvios demonstram que o modelo NRTL consegue descrever o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas com boa precisão.

Tabela 4.4. Parâmetros NRTL de interação binária com dependência da temperatura

par ij ^a	$A_{0,ij}/K$	$A_{0,ji}/K$	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	α_{ij}
1-2	2180,7	805,62	-7,7088	0,82978	0,56629
1-3	3322,1	8192,17	-10,945	-13,151	0,14960
2-3	740,10	-4489,3	4,5008	8,7085	0,10000

^a óleo de babaçu desacidificado (1). etanol anidro (2). água (3)

Tabela 4.5. Desvios médios e global entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases

Sistemas	$\Delta w/\%$
Óleo de babaçu desacidificado, etanol anidro e água – 25 °C	0,5067
Óleo de babaçu desacidificado, etanol anidro e água – 35 °C	0,9991
Óleo de babaçu desacidificado, etanol anidro e água – 45 °C	0,3550
Desvio Global	0.6669

A Figura 4.1 apresenta as curvas binodais, compostas pelas composições calculadas pelo modelo NRTL para os sistemas óleo de babaçu desacidificado, etanol anidro e água a 25, 35 e 45 °C. As diferenças mais significativas entre as binodais podem ser observadas nas regiões de fração mássica de água inferiores a 0,02. Nestas regiões o aumento da temperatura resulta em aumento das frações mássicas de óleo na fase alcoólica.

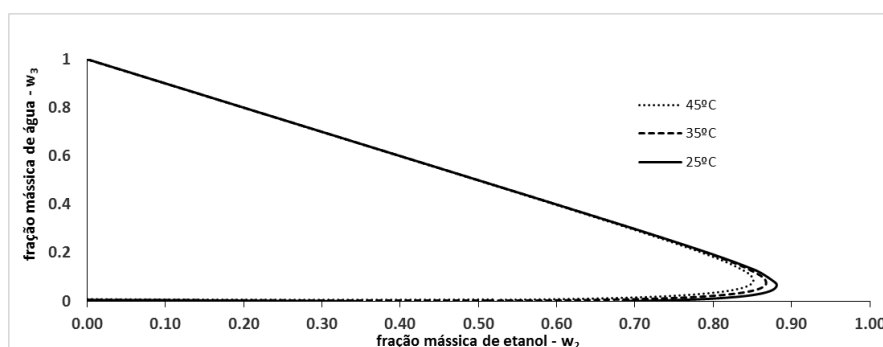


Figura 4.1. Equilíbrio líquido-líquido – binodais calculadas pelo modelo NRTL

A Figura 4.2 destaca a região experimentalmente estudada com a binodal, as linhas de amarração e os dados experimentais. Nessa figura evidencia-se que o aumento do teor de

água reduz a solubilidade mútua entre o etanol e óleo de babaçu, e de forma mais acentuada para baixas concentrações de água, com destaque para a fase alcoólica. Resultados com comportamento semelhante para outros óleos vegetais foram observados por Gonçalves e Meirelles (2004); Mohsen-Nia et al. (2008); Rao et al. (1955); Rao e Arnold (1956a, 1956b), Rodrigues et al. (2007, 2006); Sanaiotti et al. (2008). As Figuras 4.1 e 4.2 estão representadas em coordenadas retangulares.

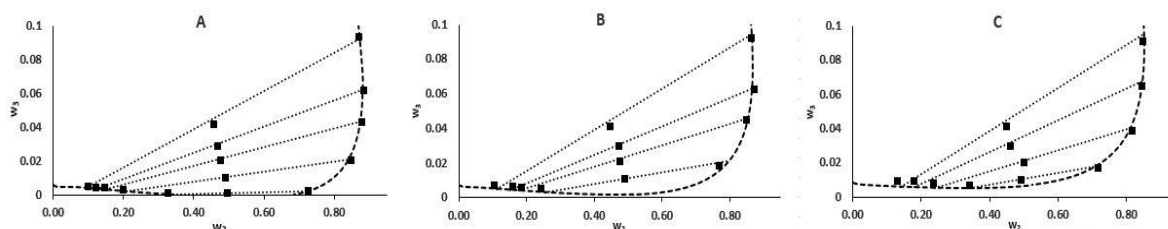


Figura 4.2. Equilíbrio Líquido-líquido: A- 25 °C ; B- 35 °C ; C- 45 °C ; ■ pontos experimentais; --- binodal calculada, linhas de amarração calculadas

4.4.5. Equilíbrio sólido-líquido

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos nos experimentos prévios realizados para determinação do tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio sólido-líquido. Em complementação, não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as medidas de cada replicata, indicando padronização da análise e precisão dos resultados, também sugeridas pelos baixos valores de desvio padrão (DP).

Tabela 4.6. Valores médios e desvios padrão (DP) das frações mássicas do óleo (w_1) e do etanol (w_2) no extrato e do rendimento da extração de óleo

Tempo (h)	Replicata	$w_1^{FL} \pm DP$	$w_2^{FL} \pm DP$	Rendimento (%) $\pm DP$
24	1	$0.0414^{a2} \pm 0.0001$	$0.9368^{b1} \pm 0.0002$	$64.2^{a2} \pm 0.3$
	2	$0.0414^{ab2} \pm 0.0002$	$0.9381^{a1} \pm 0.0002$	$64.1^{a2} \pm 0.3$
	3	$0.0401^{b2} \pm 0.0009$	$0.9393^{a1} \pm 0.0008$	$62^{b2} \pm 1.4$
	média	$0.0410^B \pm 0.0008$	$0.9381^A \pm 0.0012$	$63.5^B \pm 1.3$
48	1	$0.0423^{a1} \pm 0.0004$	$0.9353^{b2} \pm 0.0004$	$65.8^{a1} \pm 0.6$
	2	$0.0422^{a12} \pm 0.0003$	$0.9361^{ab2} \pm 0.0003$	$65.5^{a1} \pm 0.5$
	3	$0.0420^{a1} \pm 0.0002$	$0.9365^{a2} \pm 0.0002$	$65.2^{a1} \pm 0.3$
	média	$0.0422^A \pm 0.0003$	$0.9360^B \pm 0.0006$	$65.5^A \pm 0.5$
72	1	$0.0427^{a1} \pm 0.0001$	$0.9349^{b2} \pm 0.0001$	$66.3^{a1} \pm 0.2$
	2	$0.0428^{a1} \pm 0.0003$	$0.9360^{a2} \pm 0.0004$	$66.4^{a1} \pm 0.5$
	3	$0.0423^{a1} \pm 0.0003$	$0.9364^{a2} \pm 0.0003$	$65.7^{a1} \pm 0.4$
	média	$0.0426^A \pm 0.0003$	$0.9358^B \pm 0.0007$	$66.1^A \pm 0.5$

Para cada variável (coluna), segundo o teste de Tukey ($p \leq 0,05$): ao mesmo tempo de equilíbrio, médias de replicatas com letras minúsculas em comum não diferem entre si; para cada replicata, médias de tempos de equilíbrio distintos com índices numéricos em comum não diferem entre si; médias de tempos de equilíbrio com letras maiúsculas em comum não diferem entre si.

Observa-se que para as três variáveis analisadas as frações mássicas do óleo (w_1) e do etanol (w_2) no extrato e rendimento (%) da extração de óleo, os valores médios obtidos nos tempos 48 h e 72 h são similares entre si e diferem do valor de 24h. A mesma observação pode ser feita quando se avalia individualmente cada um dos experimentos. Desta forma, estabeleceu-se o tempo de agitação de 48 h para os experimentos.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos nos experimentos de equilíbrio sólido-líquido enquanto as Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as suas isotermas. Os resultados apresentados na Figura 4.3C demonstram que o rendimento de extração de óleo tem uma pequena tendência de aumento com o aumento da relação sólido/solvente (R), da mesma forma que com o aumento

Tabela 4.7. Dados de equilíbrio sólido-líquido para sistemas farinha semidesengordurada de babaçu e etanol anidro a diferentes temperaturas

T (°C)	R (%)	Fase líquida (FL)			Fase sólida (FS)			Rendimento (%)	
		w_1^{FL}	w_2^{FL}	w_3^{FL}	w_1^{FS}	w_3^{FS}	w_4^{FS}	Óleo	Água
25	20,26	0,0130	0,9756	0,0113	0,0552	0,0194	0,9255	57,51	60,15
	25,15	0,0167	0,9716	0,0117	0,0520	0,0290	0,9190	59,65	62,93
	30,37	0,0193	0,9686	0,0122	0,0547	0,0350	0,9103	57,16	54,83
	34,51	0,0226	0,9636	0,0137	0,0520	0,0348	0,9132	59,43	55,16
	40,63	0,0260	0,9581	0,0158	0,0532	0,0349	0,9119	58,37	55,01
	44,99	0,0294	0,9540	0,0166	0,0513	0,0369	0,9118	59,85	52,47
	49,59	0,0334	0,9485	0,0181	0,0488	0,0369	0,9143	61,94	52,54
	56,50	0,0388	0,9414	0,0198	0,0466	0,0381	0,9153	63,69	51,08
	60,04	0,0424	0,9353	0,0223	0,0441	0,0354	0,9206	65,85	54,86
35	20,18	0,0143	0,9762	0,0095	0,0473	0,0296	0,9232	63,49	62,37
	25,14	0,0174	0,9713	0,0113	0,0487	0,0307	0,9206	62,32	60,74
	30,05	0,0212	0,9659	0,0129	0,0467	0,0321	0,9212	63,85	58,99
	34,91	0,0247	0,9608	0,0146	0,0463	0,0326	0,9211	64,15	58,42
	40,36	0,0281	0,9555	0,0164	0,0469	0,0332	0,9198	63,62	57,54
	45,09	0,0325	0,9494	0,0181	0,0437	0,0333	0,9230	66,23	57,62
	50,22	0,0356	0,9447	0,0198	0,0447	0,0336	0,9217	65,41	57,15
	54,78	0,0403	0,9376	0,0222	0,0410	0,0320	0,9270	68,43	59,45
	60,05	0,0426	0,9347	0,0228	0,0437	0,0345	0,9218	66,19	55,98
45	15,39	0,0118	0,9782	0,0100	0,0419	0,0109	0,9472	68,46	86,53
	19,99	0,0162	0,9719	0,0119	0,0363	0,0153	0,9484	72,75	81,01
	25,84	0,0205	0,9643	0,0152	0,0376	0,0142	0,9482	71,71	82,39
	30,20	0,0237	0,9604	0,0159	0,0379	0,0207	0,9414	71,29	74,12
	35,40	0,0278	0,9540	0,0183	0,0372	0,0210	0,9417	71,80	73,73
	39,12	0,0305	0,9509	0,0187	0,0375	0,0251	0,9374	71,49	68,56
	47,30	0,0356	0,9422	0,0223	0,0398	0,0248	0,9354	69,64	68,83
	50,74	0,0408	0,9350	0,0242	0,0329	0,0237	0,9434	75,11	70,51
	54,92	0,0432	0,9316	0,0253	0,0347	0,0252	0,9401	73,68	73,91
	60,18	0,0464	0,9264	0,0272	0,0359	0,0258	0,9383	72,72	62,69

1. óleo; 2. etanol anidro; 3. água; 4. material sólido inerte; M_∞/M_0 – rendimento de extração; w – fração mássica

da temperatura (T). Por outro lado na Figura 4.4C observa-se que o rendimento de extração de água apresenta uma ligeira diminuição com o aumento de R e redução de T.

Nas Figuras 4.3A e 4.4A pode-se observar que, tanto para o óleo quanto para a água, ocorre um aumento de suas frações mássicas na fase líquida com os aumentos de R e de T, ou seja, o aumento de massa de farinha e o aumento da temperatura favorecem a extração do óleo de babaçu e da água. Destaca-se ainda a baixa concentração de óleo obtida no extrato, com valores máximos pouco superiores a 4 %. Já na fase sólida, nas Figuras 4.3B e 4.4B, com o aumento de T ocorre uma diminuição das frações mássicas de óleo e de água no sólido. Na fase sólida, apesar das tendências apresentadas, destaca-se a pequena amplitude de variação nas frações mássicas, principalmente de óleo (Figura 4.3B), apesar da grande variação de R. O rendimento de extração pode ser limitado pela solubilidade de óleo na fase líquida e pela retenção de óleo na fase sólida.

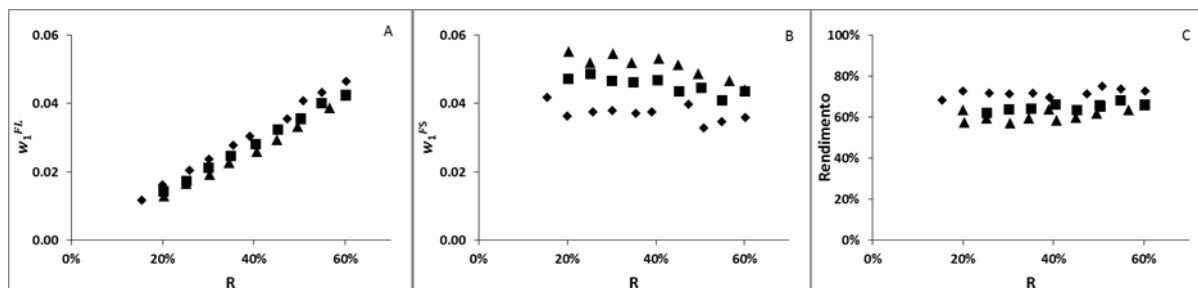


Figura 4.3. Comportamento do óleo nos experimentos de equilíbrio sólido-líquido em diferentes temperaturas: \blacktriangle 25 °C, \blacksquare 35 °C e \blacklozenge 45 °C

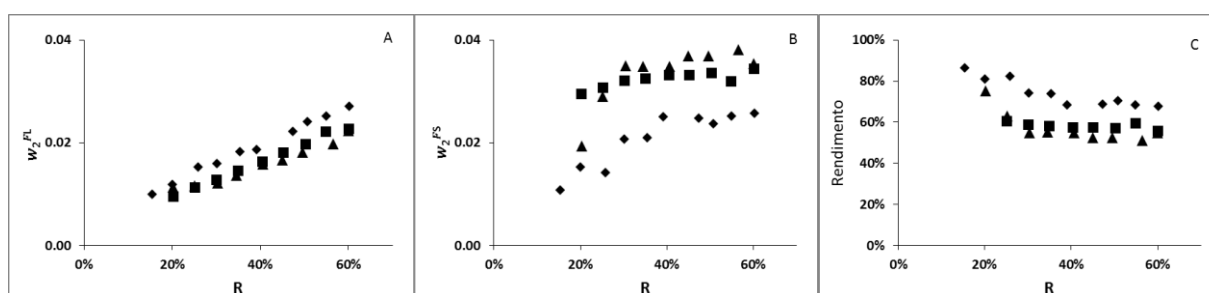


Figura 4.4. Comportamento da água nos experimentos de equilíbrio sólido-líquido em diferentes temperaturas: \blacktriangle 25 °C, \blacksquare 35 °C e \blacklozenge 45 °C

Com o intuito de avaliar a influência dessas limitações, dados de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido são comparados na Tabela 4.8. Nas três temperaturas estudadas, para concentrações semelhantes de água na fase alcoólica do equilíbrio líquido-líquido e na fase líquida do equilíbrio sólido-líquido, as frações mássicas de óleo na primeira são sempre significativamente superiores às da segunda, de 3 a 11 vezes aproximadamente, indicando que a limitação na extração do óleo no equilíbrio sólido-líquido não teve como causa a solubilidade do óleo na fase líquida.

Tabela 4.8. Dados comparativos de experimentos líquido-líquido e sólido-líquido com concentrações semelhantes de água

T (°C)	Equilíbrio sólido-líquido					Equilíbrio líquido-líquido		
	Fase líquida (FL)			Fase sólida (FS)		Fase alcoólica (FA)		
	w_1^{FL}	w_2^{FL}	w_3^{FL}	w_1^{FS}	w_3^{FS}	w_1	w_2	w_3
25	0,0388	0,9414	0,0198	0,0466	0,0381	0,1313	0,8487	0,0200
35	0,0325	0,9494	0,0181	0,0437	0,0333	0,2122	0,7695	0,0183
45	0,0237	0,9604	0,0159	0,0379	0,0207	0,2645	0,7188	0,0167

Para se verificar a existência de uma adsorção preferencial na fase sólida, foram realizados seis experimentos complementares. Para isto, foi incluída na metodologia inicialmente proposta, a avaliação da fase refinado. Com o auxílio de uma peneira a fase refinado foi separada da fase extrato, sendo ambos pesados imediatamente para evitar evaporação de etanol. A fase refinado foi colocada em estufa com circulação forçada de ar para evaporação do etanol e água. Com as informações da composição da fase extrato, das massas das fases extrato e refinado e da massa do evaporado do refinado, foi possível, através de balanços de massa, determinar a composição da fase refinado em óleo, inertes e etanol + água. Com as composições das fases extrato e refinado foi possível calcular a retenção, definido como a razão entre a massa da solução adsorvida e a massa de inerte na fase refinado e o coeficiente de partição do óleo, definido como a razão entre a fração mássica do óleo na fase extrato e a fração mássica do óleo na fase refinado.

Os resultados dos experimentos complementares estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Experimentos complementares para determinação da retenção e do coeficiente de partição do óleo

T (°C)	R (%)	Fase extrato (FE)			Fase refinado (FR)			Retenção	Coeficiente de partição do óleo
		w_1^{FE}	w_2^{FE}	w_3^{FE}	w_1^{FR}	$w_2^{FR} + w_3^{FR}$	w_4^{FR}		
25	19,87	0,0141	0,9754	0,0105	0,0347	0,3885	0,5768	0,7337	0,4063
	39,02	0,0273	0,9556	0,0171	0,0403	0,3516	0,6081	0,6442	0,6774
35	20,19	0,0148	0,9739	0,0113	0,0331	0,4064	0,5605	0,7841	0,4471
	50,11	0,0357	0,9427	0,0216	0,0400	0,3908	0,5692	0,7569	0,8925
45	19,00	0,0146	0,9746	0,0108	0,0312	0,3833	0,5855	0,7079	0,4679
	40,84	0,0307	0,9495	0,0198	0,0369	0,3719	0,5912	0,6915	0,8320

1- óleo; 2- etanol anidro; 3- água; 4- material sólido inerte

Os valores de retenção são menores que a unidade, ou seja, a quantidade de solução líquida adsorvida é menor do que a de sólidos inertes. Isto representa uma vantagem, porque menores quantidades de solvente precisariam ser evaporadas da fase sólida para a sua recuperação. Pode-se observar também a adsorção preferencial na fase refinado, pois os valores das frações mássicas de óleo na fase extrato (w_1^{FE}) são menores que os da fase refinado (w_1^{FR}) resultando em coeficientes de partição menores do que a unidade. Esses dados confirmam a

predominância da influência da interação entre o sólido e o óleo nas condições estudadas de extração.

4.5. CONCLUSÕES

O modelo NRTL descreveu bem os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de babaçu - etanol – água. Para misturas óleo e etanol anidro a temperaturas superiores a 35 °C os compostos são completamente miscíveis. Para teores de água inferiores a 1 % no ponto de mistura, podem ser obtidas misturas com frações mássicas de óleo próximas a 27 %. Já os dados de equilíbrio sólido-líquido demonstraram, para a faixa de temperatura estudada, um rendimento de extração pouco dependente da relação sólido/solvente utilizada, baixas concentrações de óleo na fase líquida com baixa influência da temperatura, baixa retenção e um coeficiente de partição crescente em função do aumento da relação sólido/solvente. Apesar da alta solubilidade apresentada pelo óleo nos equilíbrios líquido-líquido, a forte interação sólido-soluto apresentada pela fase refinado impossibilita a obtenção de misturas concentradas na fase extrato.

4.6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Cooperativa dos Pequenos Produtores Agroextrativistas de Lago do Junco Ltda (COPPALJ - Lago do Junco/MA - Brasil) pela gentileza de disponibilizar todos os materiais de babaçu utilizados neste trabalho. Agradecemos também o Laboratório de Bioprocessos e Engenharia Metabólica e o Laboratório de Processos de Engenharia através do projeto FAPESP 2009/50593-2 pela suporte na utilização de equipamentos. Os autores agradecem ao CNPq (305870/2014-9, 406963/2016-9, 309780/2014-4) e a FAPESP (2014/21252-0) pelo suporte financeiro e a CAPES pela bolsa de estudos.

4.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antoniosi Filho, N.R., Mendes, O.L., Lanças, F.M., 1995. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographia* 40, 557–562. doi:10.1007/BF02290268
- AOCS, 2009. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 6th ed. AOCS Press, Champaign, IL.
- Batista, E., Monnerat, S., Kato, K., Stragevitch, L., Meirelles, A.J.A., 1999. Liquid-liquid

- equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short-chain alcohols. *J. Chem. Eng. Data* 44, 1360–1364. doi:10.1021/jc990015g
- Bäumler, E.R., Carrín, M.E., Carelli, A.A., 2016. Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent. *J. Food Eng.* 178, 190–197. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.01.020
- Bessa, L.C.B.A., Ferreira, M.C., Shiozawa, S., Batista, E.A.C., Meirelles, A.J.A., 2015. (Liquid+liquid) equilibrium of systems involved in the stepwise ethanolysis of vegetable oils. *J. Chem. Thermodyn.* 89, 148–158. doi:10.1016/j.jct.2015.04.036
- Brasil, 2005. Lei nº 11.097, de 13/01/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. *Diário Oficial da União - Seção 1* - 14/1/2005, Pág 8, Brasília, DF.
- Ceriani, R., Paiva, F.R., Gonçalves, C.B., Batista, E.A.C., Meirelles, A.J.A., 2008. Densities and viscosities of vegetable oils of nutritional value. *J. Chem. Eng. Data* 53, 1846–1853. doi:10.1021/jc800177e
- Cerutti, L.M.M.N., Ulson de Souza, A.A., Guelli Ulson de Souza, S.M. de A., 2012. Solvent extraction of vegetable oils : Numerical and experimental study. *Food Bioprod. Process.* 90, 199–204. doi:10.1016/j.fbp.2011.03.002
- Chiyoda, C., Peixoto, E.C.D., Meirelles, A.J.A., Rodrigues, C.E.C., 2010. Liquid–liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 299, 141–147. doi:10.1016/j.fluid.2010.09.024
- Codex Alimentarius Commission, 2009. Codex Standard for Named Vegetable Oils, CODEX-STAN 210-1999. Rome, Italy. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Dagostin, J.L.A., Mafra, M.R., Ramos, L.P., Corazza, M.L., 2015. Liquid-liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil + ethyl esters + (ethanol + water)}. *Fuel* 141, 164–172. doi:10.1016/j.fuel.2014.10.049
- Ferrari, R.A., Soler, M.P., 2015. Obtention and characterization of coconut babassu derivatives. *Sci. Agric.* 72, 291–296.
- Ferreira, M.C., Bessa, L.C.B. a., Shiozawa, S., Meirelles, A.J.A., Batista, E.A.C., 2015. Liquid–liquid equilibrium of systems containing triacylglycerols (canola and corn oils),

- diacylglycerols, monoacylglycerols, fatty acids, ester and ethanol at T/K=303.15 and 318.15. *Fluid Phase Equilib.* 404, 32–41. doi:10.1016/j.fluid.2015.06.027
- Follegatti-Romero, L.A., Lanza, M., Silva, C.A.S., Batista, E.A.C., Meirelles, A.J.A., 2010. Mutual solubility of pseudobinary systems containing vegetable oils and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 55, 2750–2756. doi:10.1021/jc900983x
- Gonçalves, C.B., Meirelles, A.J.A., 2004. Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. *Fluid Phase Equilib.* 221, 139–150. doi:10.1016/j.fluid.2004.05.002
- Hartman, L., Lago, R.C.A., 1973. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract.* 22, 475–476.
- IUPAC, 1979. *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives Part I* (sections I and II), 6th ed. Pergamon Press, Great Britain.
- Lanza, M., Sanaiotti, G., Batista, E.A.C., Poppi, R.J., Meirelles, A.J.A., 2009. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Vegetable Oils , Anhydrous Ethanol , and Hexane at (313.15 , 318.15 and 328.15 K). *J. Chem. Eng. Data* 54, 1850–1859. doi:10.1021/jc800961a
- Majumdar, G.C., 1993. *Theoretical Studies on Some Aspects of Solvent Extraction of Vegetable Oil in a Packed Bed*. Indian Institute of Technology.
- Majumdar, G.C., Samanta, A.N., Sengupta, S.P., 1995. Modeling solvent extraction of vegetable oil in a packed bed. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72, 971–979. doi:10.1007/BF02660708
- Marcilla, A., Ruiz, F., Garcia, A.N., 1995. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilib.* 112, 273–289.
- Mohsen-Nia, M., Modarress, H., Nabavi, H.R., 2008. Measuring and Modeling Liquid–Liquid Equilibria for a Soybean Oil, Oleic Acid, Ethanol, and Water System. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85, 973–978. doi:10.1007/s11746-008-1288-9

- Rao, R.K., Arnold, L.K., 1956a. Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapeseed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33, 389–391. doi:10.1007/BF02630762
- Rao, R.K., Arnold, L.K., 1956b. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33, 82–84.
- Rao, R.K., Krishna, M.G., Zaheer, S.H., Arnold, L.K., 1955. Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 32, 420–423. doi:10.1007/BF02639700
- Reipert, É.C.D., Rodrigues, C.E.C., Meirelles, A.J.A., 2011. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. *J. Chem. Thermodyn.* 43, 1784–1790. doi:10.1016/j.jct.2011.05.039
- Rodrigues, C.E.C., Filipini, A., Meirelles, A.J.A., 2006. Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oils + linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* 51, 15–21. doi:10.1021/jc0495841
- Rodrigues, C.E.C., Peixoto, E.C.D., Meirelles, A.J.A., 2007. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.* 261, 122–128. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.021
- Rodrigues, C.E.C., Pessôa Filho, P.A., Meirelles, A.J.A., 2004. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocopherols. *Fluid Phase Equilib.* 216, 271–283. doi:10.1016/j.fluid.2003.11.008
- Rodrigues, C.E.C., Silva, A.F., Marsaioli, A., Meirelles, A.J.A., 2005. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction : Liquid - Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* 50, 517–523. doi:10.1021/jc049687j
- Sampaio Neto, O.Z., Batista, E.A.C., Meirelles, A.J.A., 2018. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil. *J. Clean. Prod.* 180, 866–875. doi:10.1016/j.jclepro.2018.01.149
- Sanaïotti, G., Coimbra, J.S.R., Gomes, J.C., Minim, L.A., 2008. Liquid-liquid equilibrium for systems composed of grape seed oil + oleic acid + ethanol + water at (283.2, 290.7, and

298.2) K. J. Chem. Eng. Data 53, 1492–1497. doi:10.1021/je800034c

Santos, D.S., Silva, I.G. da, Araújo, B.Q., Júnior, C.A.L., Monção, N.B.N., Citó, A.M. das G.L., Souza, M.H.S.L. de, Costa, M. do D.S.B.N., Costa, M.C.P., 2013. Extraction and Evaluation of Fatty Acid Composition of *Orbignya phalerata* Martius Oils (Arecaceae) from Maranhão State, Brazil. J. Brazilian Chem. Soc. 24, 355–362.

Shiozawa, S., Bessa, L.C.B.A., Ferreira, M.C., Meirelles, A.J.A., Batista, E.A.C., 2015. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Monoacylglycerols and Diacylglycerols. J. Chem. Eng. Data 60, 2371–2379. doi:10.1021/acs.jced.5b00278

Silva, C.A.S., Sanaiotti, G., Lanza, M., Follegatti-Romero, L.A., Meirelles, A.J.A., Batista, E.A.C., 2010. Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. J. Chem. Eng. Data 55, 440–447. doi:10.1021/je900409p

Stragevitch, L., D'Ávila, S.G., 1997. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-liquid Equilibrium Data. Brazilian J. Chem. Eng. 14. doi:10.1590/S0104-66321997000100004

**CAPÍTULO 5. MODELAGEM, SIMULAÇÃO E RESULTADOS
EXPERIMENTAIS DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE
ÓLEOS VEGETAIS EM LEITO FIXO**

Artigo a ser submetido à revista “Separation and Purification Technology”

Modelagem, simulação e resultados experimentais da extração por solvente de óleos vegetais em leito fixo

Oscar Zalla Sampaio Neto^{1,2}, Antonio Carlos Silva Neto², Eduardo Augusto Caldas Batista², Antonio J. A. Meirelles²

¹Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), Faculdade de Nutrição, Av. Fernando Correa da Costa 2367, CEP 78060-900, Cuiabá, MT, Brasil.

²Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia de Alimentos, R. Monteiro Lobato 80, CEP 13083-862, Campinas, SP, Brasil.

oscarsampaio@ufmt.br;
tomze@fea.unicamp.br

netofea10@gmail.com;

eacbat@fea.unicamp.br;

RESUMO

Convencionalmente os óleos vegetais podem ser extraídos mecanicamente por prensagem, ou extração por solvente, ou ainda por uma combinação de ambos. Os processos de extração de óleos vegetais da biodiversidade brasileira são conduzidos exclusivamente pelo método de prensagem, gerando tortas com teores significativos de lipídeos. A extração com solventes têm no hexano, produto da indústria petroquímica, o seu principal agente. A sua substituição por outros solventes biorenováveis, como o etanol, é um grande desafio para esse setor industrial. O desenvolvimento de modelos matemáticos que possibilitem a simulação desse processo com boa precisão é fundamental para que essa transição possa ocorrer. Os modelos apresentados na literatura buscam descrever o fenômeno de transferência de massa, levando em consideração, a depender do modelo, a difusividade no sólido, ou a porosidade das partículas e a transferência na região poro, além do coeficiente de transferência em torno do sólido, ou seja, a transferência na região *bulk*. Com o intuito de desenvolver um modelo que descreva esse conjunto de fenômenos, tanto para partículas porosas quanto para não porosas, este trabalho apresenta uma modelagem matemática para extração em leito fixo, baseada em equações diferenciais que descrevem as variações da concentração de óleo, em função da posição e do tempo, em três regiões: i) região sólido, ii) região dos poros das partículas (região líquida estagnada) e iii) região *bulk* (região líquida em escoamento). Estas equações foram numericamente resolvidas pelo método das diferenças finitas, utilizando um volume de controle móvel para a região *bulk*. Este método estabelece uma relação direta entre as discretizações no espaço e no tempo, proporcional à velocidade de escoamento da mistura, o que resulta em uma boa estabilidade matemática e possibilita a validação numérica dos resultados obtidos a partir da comparação entre a massa de óleo extraída, calculada pela concentração de saída da coluna mais a massa de

óleo restante na coluna, com a massa de óleo disponível no início do processo. O modelo proposto foi avaliado usando dados experimentais de extração em coluna de leito fixo. Foram utilizados dados da literatura para a extração de óleo de soja com a utilização de hexano, além de dados experimentais próprios para a extração de óleo de castanha-do-brasil com o etanol como solvente. O desvio médio global entre valores experimentais e calculados foi de 8,84 %, sendo coerente e consistente com o fenômeno de extração para diferentes materiais e solventes e podendo ser usado na avaliação da influência de diversos parâmetros e na determinação da concentração da miscela em diferentes arranjos operacionais. A proposta de modelagem incorporou ainda a etapa de enchimento do leito e a possibilidade de recirculação da miscela, aspectos que também puderam ser avaliados a partir da comparação com dados experimentais de extração de óleo da castanha-do-brasil.

PALAVRAS-CHAVE: Leito fixo, Extração sólido-líquido, Modelagem matemática, Simulação computacional, Óleos vegetais.

ABSTRACT

Conventionally, vegetable oils can be extracted by mechanical pressing, solvent extraction, or through a combination of the two methods. The process of vegetable oil extraction in Brazilian biodiversity is conducted exclusively by the pressing method, which generates marcs with a significant amount of lipids. Extraction through solvents employs hexane, a product of the petrochemical industry, as its main agent. Replacing it with other biodegradable solvents, such as ethanol, is a great challenge for that industry. The development of mathematical models that enable the precise simulation of this process is necessary for the transition to occur. The models presented in scientific literature seek to describe the phenomenon of mass transfer – depending on the model – through either diffusivity in the solid or particle porosity and transfer in the pore region. They also consider the transfer coefficient around the solid, i.e., the transfer in the bulk region. In order to develop a model that describes this range of phenomena, both for porous and non-porous particles, this paper introduces a mathematical model for fixed bed extraction, based on differential equations that describe oil concentration variations, according to time and position, in three regions i) the solid region, ii) the particle pore region (stagnant liquid region) and iii) the bulk region (draining liquid region). These equations were numerically solved through the finite differences method, using a mobile control volume for the bulk region. This method establishes a direct relation between discretizations in space and time that are proportional to the speed of miscella draining. This results in good mathematical

stability that enables the quantitative validation of the results obtained from the comparison of the mass of oil extracted – calculated through the concentration of output in the column plus the mass of oil remaining in the column, with the mass of oil available at the beginning of the process. The proposed model was evaluated employing the experimental data of fixed bed extraction. Experimental data from the literature obtained for the extraction of soybean oil with the use of hexane, as well as experimental data obtained in the laboratory for the extraction of Brazil nut oil with ethanol as solvent. The overall mean deviation between experimental and calculated values was 8.84%. This is consistent and coherent with the extraction phenomenon for different materials and solvents and it can be used to evaluate the influence of different parameters and to determine the miscella concentration in different operational arrangements. The modeling proposed also incorporated the fixed bed loading stage and the possibility of miscella recirculation. These aspects could also be evaluated in the comparison with experimental data of Brazil nut oil extraction.

KEY WORDS: Fixed bed, Solid-liquid extraction, Mathematical modeling, Computational simulation, Vegetable oils.

5.1.INTRODUÇÃO

O processo de extração de óleos da biodiversidade brasileira, tais como os de babaçu e castanha-do-brasil, sementes que contêm teores de óleo próximos a 60 %, atualmente se dão exclusivamente pelo processo de prensagem mecânica, gerando tortas com teores significativos de lipídeos. A utilização da extração por solvente de forma complementar à prensagem, como realizado para outras matérias-primas com alto teor de óleo, tais como o amendoim, semente de algodão e girassol, apresenta-se como uma alternativa para aumentar o rendimento de extração do processo [1]. Nestas extrações o hexano é o solvente mais utilizado, por ter grande seletividade na extração de lipídeos e pela facilidade de sua reutilização no processo de extração [2]. Por outro lado, este solvente apresenta características desfavoráveis, tais como a sua toxicidade [3], sua alta inflamabilidade e o fato de não ser renovável. Outro aspecto a ser destacado é o fato de a utilização de hexano ir contra o apelo mercadológico por produtos sustentáveis, característica dos óleos vegetais de maior valor agregado, como aqueles da biodiversidade brasileira com grande uso na indústria de cosméticos. Em situações como a extração de óleos de produtos florestais não madeireiros, tais como o babaçu e a castanha-do-brasil, que ocorre na maioria das vezes em unidades de pequena escala localizadas em regiões rurais ou no interior da floresta, a restrição ao uso do hexano se torna mais acentuada devido

ao controle de comercialização exercido pelo governo brasileiro. Como já argumentado por diversos autores [4–7], estes fatores abrem a possibilidade para a utilização de solventes alternativos. Por sua vez, o etanol tem como pontos fortes o seu maior ponto de fulgor, ser um solvente de grau alimentício e que pode ser obtido de fontes renováveis. Como desvantagem em relação ao hexano, destaca-se o alto calor latente de ebulição, trazendo um maior gasto de energia na remoção do solvente. Outra desvantagem é sua maior polaridade, que pode resultar na extração de outras substâncias, tais como fosfolipídios, que podem ser removidos na etapa de refino [8], ou ainda a possibilidade de extração de água residual presente nas tortas e, adicionalmente, de redução na eficiência de extração de lipídeos. O desenvolvimento de uma modelagem matemática com boa precisão possibilitará avaliar o melhor arranjo operacional para os diversos solventes.

Tendo como objetivo o desenvolvimento de um equipamento que atenda as características de um processo de extração dos óleos vegetais da biodiversidade brasileira, tais como a castanha-do-brasil ou o babaçu, este trabalho se dedica à modelagem matemática de dados experimentais e simulação computacional de processos em batelada em colunas de leito fixo, processo que se destaca por sua simplicidade de operação e corresponde à técnica normalmente utilizada em pequena escala de operação. Vale ressaltar que as equações propostas poderão ser utilizadas na modelagem de outros processos.

A extração de óleos e de outros extratos vegetais com o uso de solventes tem sido muito estudada, tendo o seu modelo cinético matemático descrito pela Lei de Fick, pelos balanço de massa e taxas de transferência de massa ou, ainda, por modelos empíricos [9]. Chien *et al.* [10] propuseram um modelo de transferência de massa para a cinética de extração em batelada em um vaso fortemente agitado, no qual estão presentes duas resistências, uma difusional no interior da partícula sólida e outra convectiva na parte externa da partícula. O modelo foi testado com boa reprodutibilidade, utilizando dados experimentais da extração de óleo de milho com etanol. Outros modelos matemáticos de predição de concentração de óleo na miscela para diferentes tipos de equipamentos de extração de óleo foram desenvolvidos por Spaninks e Bruin [11,12], Karnofsky [13,14], Abraham, Hron e Koltun [15], Krioukov e Iskhakova [16], Veloso, Krioukov e Vielmo [17], Carrin e Crapriste [18] e Almeida, Ravagnani e Modenes [19]. Os trabalhos mais recentes se baseiam na modelagem matemática proposta originalmente por Majumdar, Samanta e Sengupta [20], que a desenvolveram para a extração de óleos vegetais de partículas porosas em colunas de leito fixo. Neste modelo, o fenômeno unidimensional e transiente foi baseado em equações de conservação de massa e de espécies químicas nas fases líquida e sólida e considerou apenas a resistência à transferência de massa

convectiva na fase líquida. Extensões desse modelo foram desenvolvidas para partículas porosas considerando a resistência à transferência de massa nos poros das partículas. Tendo como base o modelo proposto por Majumdar, Samanta e Sengupta [20], Carrin e Crapiste [18] propuseram uma modelagem matemática para o extrator tipo De Smet, que considera a existência de duas categorias de óleos que se diferem pela disponibilidade de extração da matriz sólida, sendo um óleo livre, facilmente extraído, e outro fortemente ligado à matriz sólida e de difícil extração. A extração dos dois óleos ocorre de forma simultânea. Com a utilização do modelo de transferência de massa proposto por Wakao e Kagei [21], que considera os dois fluxos saindo da matriz sólida, os autores determinaram dados experimentais de difusividade para as duas categorias de óleos. Os autores observaram que, apesar da falta de sentido físico para o valor encontrado de difusividade para a fração oleosa com maior facilidade de extração, este resultado deve ser entendido como um parâmetro característico do processo. Os autores concluem que esta analogia assumida entre difusão e processo de lavagem em partículas permite ter um modelo único para descrever o comportamento de ambas as categorias de óleo.

Muito utilizado na modelagem e simulação de processos de extração supercrítica, o modelo de Sovová [22] apresentou a modelagem matemática para o escoamento axial de um fluido em torno de um leito preenchido por partículas não-porosas, de maneira que a transferência de massa durante a extração é regulada por um coeficiente de transferência convectivo na fase fluida e um coeficiente na fase sólida. O modelo apresenta a solução analítica dos balanços diferenciais, dividindo o processo em três fases de extração: fase C.E.R (taxa constante de extração), durante a qual o soluto de fácil acesso apresenta-se disponível para o solvente, de modo a garantir a interface saturada (assumindo que haja um limite de solubilidade); fase F.E.R (taxa decrescente de extração), durante a qual parte do soluto de fácil acesso é esgotada e o processo de transferência passa em parte a ser regulado por mecanismos difusionais; fase difusional, durante a qual todo o soluto de fácil acesso está esgotado e o processo é regulado somente por mecanismos difusionais. O modelo tem três parâmetros de ajuste, os quais são estabelecidos por ajuste a partir de dados experimentais. Uma das limitações do modelo reside no fato de a concentração no interior do sólido ser assumida como uniforme a cada instante do processo, bem como a necessidade de avaliar a fração de soluto facilmente disponível. Matematicamente, a obtenção dos valores de rendimento versus tempo é dificultada pela complexidade das equações, especialmente devido aos termos exponenciais que podem atingir valores elevados.

O presente trabalho propõe uma nova modelagem para a extração de óleo em colunas de leito fixo, considerando partículas porosas e não porosas, introduzindo perfis de

concentração na etapa de enchimento do leito fixo e considerando as resistências à transferência de massa na região sólido, na região poro e na região *bulk*, mas com um único parâmetro de ajuste associado à transferência no interior da região sólida em sentido estrito. O modelo proposto foi avaliado com dados experimentais de extração em leito fixo de matéria-prima porosa (lâminas de soja) e não porosa (torta residual de extração mecânica de castanha-do-brasil).

5.2.DESCRICÃO DO PROCESSO NO EXTRATOR

A extração sólido-líquido em colunas de leito fixo ocorre em regime transiente e envolve uma gama de fenômenos físicos, destacando-se a transferência do soluto entre o sólido e as mistelas, tanto aquela contida nos poros do sólido, como a contida nos poros do leito (espaço interpartículas), e também a difusão do soluto em sentido contrário ao fluxo da miscela nos poros da coluna, a variação de propriedades físicas das mistelas e dos coeficientes de transferência de massa durante a extração, entre outras. A Figura 5.1 destaca as três regiões existentes no leito fixo, que são: a região da matriz sólida da partícula (região sólido - 1), constituída por material inerte e óleo; a região da miscela estagnada dentro dos poros das partículas (região poro - 2); e a região de miscela sob convecção na porosidade do leito (região *bulk* - 3, que corresponde aos espaços interparticulares). Ainda na Figura 5.1 pode-se observar os diferentes caminhos de transferência de massa entre as regiões do leito. É de grande complexidade a descrição de todos os mecanismos que provocam o transporte de espécies químicas em meios porosos, destacando-se os efeitos da difusão, da diálise e da solubilidade [23]. A miscela que escoar pela coluna através dos espaços vazios de seu leito (região *bulk*) tem uma baixa concentração de óleo comparada com a miscela que se encontra no poro das partículas (região poro) e com a matriz sólida. Em cada seção da coluna e em cada tempo, anterior ao esgotamento total da coluna, existem diferenças entre as concentrações de óleo nas mistelas das regiões *bulk* e poro e também com a concentração na região sólido. Conforme a miscela escoar pelo leito, ela retira óleo dos poros das partículas e da região sólido, alterando o gradiente de concentração. Isto resulta em uma concentração de óleo na região *bulk* mínima na entrada do solvente na coluna, e máxima na saída da coluna. Esse perfil de concentração induz uma transferência de massa de óleo por difusão no sentido do fundo para o topo da coluna (dispersão axial). O modelo proposto por Majumdar, Samanta e Sengupta [20] desconsidera a resistência intraparticular, seja na região sólido ou na região poro, assumindo que essas regiões são homogêneas. Isto significa assumir que as concentrações na interface entre as regiões 1 e

2, consideradas em equilíbrio como hipótese usual dos fenômenos de transferência, são as mesmas concentrações encontradas ao longo de toda essas duas regiões, de forma homogênea. Neste trabalho é apresentada uma modelagem matemática alternativa baseada nos balanços de massa de óleo nas regiões sólida (1), poro (2) e *bulk* (3), considerando a transferência de massa entre as três regiões, diferentemente do proposto por Majumdar, Samanta e Sengupta [20], que supõem apenas a transferência de massa entre as regiões poro e *bulk*.

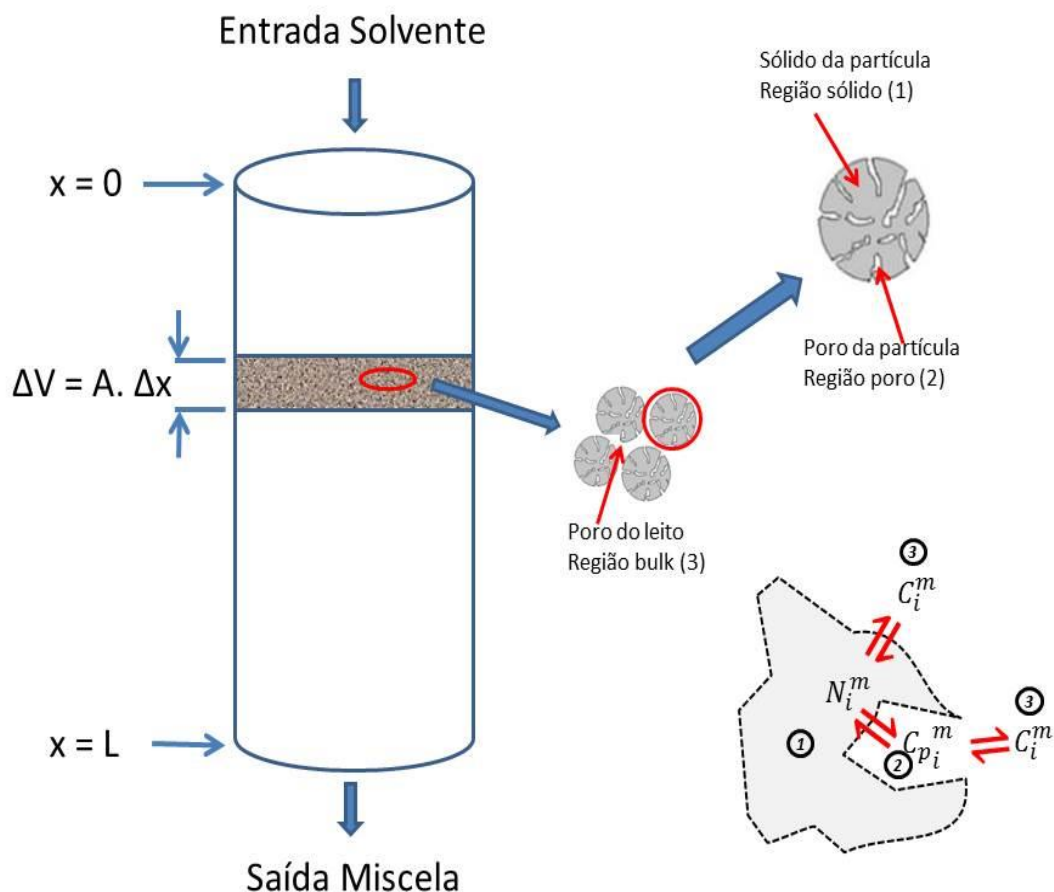


Figura 5.1. Esquema representativo do leito fixo com as suas regiões e destaque da partícula sólida e dos caminhos de transferência de massa.

Tabela 5.1. Nomenclatura

A	área de secção transversal da coluna (cm^2)	R	vazão volumétrica do tanque de recepção para o leito (cm^3/s)
a_p	área interfacial da partícula (cm^{-1})	Re	nº de Reynolds (adimensional)
C	fração mássica de óleo na miscela da região bulk (g_{oleo}/g_{misc})	Sc	nº de Schmidt (adimensional)
C_p	fração mássica de óleo na miscela da região poro (g_{oleo}/g_{misc})	Sh	nº de Sherwood (adimensional)
D	diâmetro da coluna (cm)	t	tempo (s)
d_p	diâmetro da partícula (cm)	V	volume do leito (cm^3)
D_{ab}	coeficiente de difusão na miscela da região bulk (cm^2/s)	v_s	velocidade superficial da fase convectiva (cm/s)
k_e	constante de equilíbrio ($g_{oleo}/g_{solido})/(g_{oleo}/g_{misc})$	x	posição na coluna (cm)
k_f	coeficiente de transferência de massa na região bulk ($\frac{g_{oleo}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (g_{oleo}/g_{misc})}$)	Letras Gregas	
k_n	coeficiente de transferência de massa na região poro ($\frac{g_{oleo}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (g_{oleo}/g_{misc})}$)	ε_b	porosidade do leito (adimensional)
k_s	coeficiente de transferência de massa na região sólido ($\frac{g_{oleo}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (g_{oleo}/g_{solido})}$)	ε_p	porosidade da partícula (adimensional)
L	comprimento do leito (cm)	$\overline{\Delta}_{bm}$	desvio percentual médio do balanço de massa (%)
M	massa de óleo (g)	Δ_{exp}	desvio percentual entre os dados experimentais e calculados (%)
N	fração mássica de óleo na região sólido (g_{oleo}/g_{solido})	Δt	passo no tempo (s)
N^*	fração mássica de equilíbrio de óleo na superfície interna da região sólido (g_{oleo}/g_{solido})	Δx	passo no espaço (cm)
N_0	fração mássica de óleo da região sólido no tempo inicial	ρ	densidade (g/cm^3)
n_p	número de partículas	μ	viscosidade ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$)
n_t	número de passos escolhidos no tempo	Índices	
n_x	número de seções escolhidas do leito ou passos escolhidos no espaço	$alim$	alimentação da coluna
n	número de dados experimentais	i	passos na posição
Q	vazão volumétrica no leito (cm^3/s)	m	passos no tempo
r	taxa de recirculação de miscela (adimensional)	fe	frente de enchimento
		re	recebida

Para a modelagem são feitas as seguintes considerações:

- o óleo vegetal é tido como um composto simples;
- a temperatura é constante e uniforme em todo leito;
- o calor de mistura é desprezível;
- o leito é composto por partículas com propriedades geométricas constantes e uniformes, quais sejam, porosidade do leito (ε_b), área específica interfacial de contato sólido-líquido (a_p), diâmetro da partícula (d_p) e porosidade da partícula (ε_p), as quais não se alteram em função do processo de transferência de massa;
- a viscosidade e a densidade das mistelas variam com a concentração de óleo, mas a variação da densidade é relativamente pequena em função da proximidade das densidades do óleo e do solvente;
- o volume na região sólido preenchido por óleo é gradativamente ocupado por solvente à medida que o processo de extração transcorre;
- a proximidade das densidades do óleo e do solvente permite admitir a constância da densidade absoluta da região sólido ao longo de todo o processo de extração;
- do mesmo modo a vazão volumétrica no leito permanece constante;
- existe uma relação de equilíbrio, definida como constante de equilíbrio e determinada experimentalmente, entre a fração mássica de óleo na interface da fase sólida e da fase líquida (poro ou *bulk*);
- o modelo da força linear constante (linear driving force model [24]) foi utilizado para descrever a transferência de massa no interior da partícula (região sólido);
- para qualquer seção da coluna, em qualquer tempo, a transferência de óleo ocorre nas regiões sólido por difusão, poro por difusão e *bulk* por convecção;
- forma-se um gradiente de concentração de óleo crescente na região *bulk*, causando dispersão axial;
- no leito fixo são desconsideradas os gradientes de concentração radiais.
- a matéria-prima oleosa é empacotada na coluna sem solvente e com sua concentração de óleo conhecida e homogênea. Na etapa de enchimento solvente puro é introduzido pela parte superior da coluna, que ao percolar o leito umedece a superfície externa das partículas e ocupa os poros intra e interpartículas, iniciando o processo de transferência de massa.

5.3.FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

A descrição matemática do fenômeno de extração sólido-líquido em colunas de leito fixo apresentada neste trabalho considera as equações de conservação de massa das espécies químicas nas três regiões de transferência de massa. As formulações matemáticas² foram desenvolvidas de acordo com as variáveis listadas na Tabela 5.1.

5.3.1. Equações de conservação do balanço de massa para as três regiões da coluna

5.3.1.1. Região *bulk*

Equação da conservação de espécies químicas na região *bulk*, considerando um volume de controle móvel.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_b} \cdot \left[(1 - \varepsilon_p) \left(\frac{N^*}{k_e} - C \right) + \varepsilon_p \cdot (C_p - C) \right] + D_{ab} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq.5.1}$$

O primeiro termo do lado direito da Eq.5.1 representa as transferências de massa entre as regiões poro e *bulk* e regiões sólido e *bulk*, e o segundo termo refere-se à dispersão vertical no leito.

5.3.1.2. Região poro

Equação da conservação de espécies químicas na região poro.

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial t}\right) = \frac{a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) - k_f \cdot (C_p - C) \right] \quad \text{Eq.5.2}$$

O termo do lado direito da Eq.5.2 representa as transferências de massa entre as regiões sólido e poro e regiões poro e *bulk*.

5.3.1.3. Região sólido

Equação da conservação de espécies químicas na região sólido

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right) = - \frac{a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) + k_f \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C \right) \right] \quad \text{Eq.5.3}$$

O termo do lado direito da Eq.5.3 representa as transferências de massa entre as regiões sólido e poro e regiões sólido e *bulk*.

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right) = - \frac{k_s \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)} \cdot (N - N^*) \quad \text{Eq.5.4}$$

² O Apêndice 1 apresenta o detalhamento do desenvolvimento do modelo.

O termo do lado direito da Eq.5.4 representa a transferência de massa no interior da região sólido.

As equações acima são válidas para toda a etapa de extração, mas também foram empregadas para a etapa de enchimento com as hipóteses adicionais detalhadas a seguir.

5.3.2. Etapa de enchimento

Nos trabalhos de modelagem e simulação desenvolvidos por Carrin e Capriste [18], Cerutti *et al.* [25], Krioukov e Iskhakova [16], Majumdar *et al.* [20], Thomas *et al.* [26] e Veloso *et al.* [17] para a etapa de enchimento do leito, também denominada zona de carga, foram definidas condições iniciais que promoveram perfis lineares de concentração para todas as regiões do leito. Este trabalho buscou um modelo que possa descrever os perfis de concentração desta etapa. Teoricamente e com base no modelo proposto, a etapa de enchimento se inicia com a coluna preenchida apenas com o material sólido e que a partir da alimentação de solvente no topo do leito começa a ter sua superfície umedecida e seus poros, intra e interparticulares, das regiões poro e bulk respectivamente, ocupados por solvente puro, de forma que ao percorrer o leito começa simultaneamente a extrair óleo (Figura 2). Essa etapa é de maior complexidade física quando comparada ao leito já todo preenchido, por dois aspectos a se considerar:

- a) com o leito já todo preenchido, a cada passo no tempo (Δt) ocorre uma substituição da miscela da região bulk de cada seção da coluna pela miscela da região bulk vinda da seção anterior, excetuando-se a primeira seção, no topo da coluna, que recebe a alimentação. Já na etapa de enchimento existe uma frente de miscela que ao descer a coluna, a cada passo no tempo, ocupa as regiões bulk e poro de uma nova seção, que até aquele momento estava apenas com material sólido;

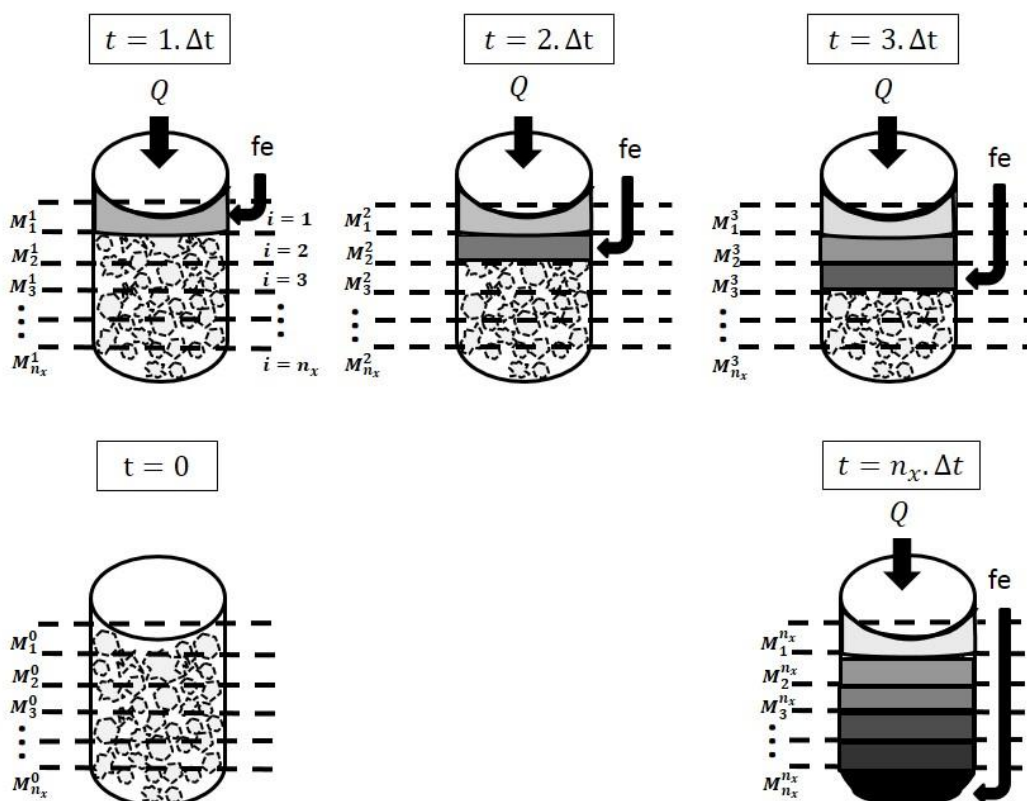


Figura 5.2. Representação da etapa de enchimento com destaque para a frente de enchimento.

- b) na etapa de enchimento a massa de óleo no interior da coluna permanece constante enquanto o leito está sendo preenchido; somente com o preenchimento total do leito e a consequente saída de miscela pelo fundo da coluna, a massa de óleo no interior do leito começa a diminuir.

Outros fatores a se destacar:

- a) para as seções pelas quais a frente de enchimento já passou o processo de transferência de massa entre as regiões sólida, poro e *bulk* ocorre da mesma maneira do que no caso em que a coluna está toda preenchida, isto é, também pode ser descrito pelas equações 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4.
- b) durante toda a etapa de enchimento os perfis de fração mássica das regiões sólida e bulk serão crescentes do topo para o fundo da coluna, isto é:

- durante o enchimento:

$$C_i^m \leq C_{i+1}^m \text{ e } N_i^m \leq N_{i+1}^m$$

Eq.5.5

as igualdades na Eq.5.5 referem-se às seções que ainda não foram alcançadas pela frente de enchimento;

- final do enchimento:

$$C_i^m < C_{i+1}^m \text{ e } N_i^m < N_{i+1}^m \quad \text{Eq.5.6}$$

As diferenças apresentadas indicam que a fração mássica da miscela que ocupa as regiões bulk e poro da seção que está sendo ocupada pela frente de enchimento não será obrigatoriamente a mesma da região bulk da seção anterior a ela. Além disso, para o preenchimento com miscela das regiões *bulk* e poro da frente de enchimento é necessário um volume maior de miscela do que aquela contida na região bulk da seção anterior à frente de enchimento. Desta forma é necessário um passo no tempo maior para o preenchimento dos poros inter e intraparticulares da frente de enchimento do que o exigido nas seções anteriores que necessitam apenas substituir a miscela na região bulk. De toda forma, deve-se garantir que a massa de óleo do leito permaneça constante, já que na etapa de enchimento ainda não ocorreu nenhuma saída de miscela da coluna.

Dessas observações pode-se concluir que a cada passo no tempo a soma das variações de massa nas seções anteriores à da frente de enchimento será igual a variação de massa da seção da frente de enchimento, isto é:

$$\text{para } t = 0 \rightarrow M_1^0 = M_2^0 = M_3^0 = \dots = M_{n_x}^0 \quad \text{Eq.5.7}$$

$$\text{para } t = 1.\Delta t \rightarrow M_1^1 = M_2^1 = M_3^1 = \dots = M_{n_x}^1 \quad \text{Eq.5.8}$$

$$\text{para } t = 2.\Delta t \rightarrow M_1^2 < M_2^2 \text{ e } M_3^2 = M_4^2 \dots = M_{n_x}^2 \quad \text{Eq.5.9}$$

$$\text{para } t = 3.\Delta t \rightarrow M_1^3 < M_2^3 < M_3^3 \text{ e } M_4^3 = M_5^3 \dots = M_{n_x}^3 \quad \text{Eq.5.10}$$

a variação da massa em cada seção da coluna pode ser expresso por

$$\begin{aligned} \text{para } t = 2.\Delta t \rightarrow \Delta M_1^2 &= M_1^2 - M_1^1 ; \Delta M_2^2 = M_2^2 - M_2^1 ; \Delta M_3^2 = \Delta M_4^2 = \\ \dots \Delta M_{n_x}^2 &= 0 \end{aligned} \quad \text{Eq.5.11}$$

Sendo que:

$$-\Delta M_1^2 = \Delta M_2^2 \quad \text{Eq.5.12}$$

$$\text{para } t = 3.\Delta t \rightarrow \Delta M_1^3 = M_1^3 - M_1^2; \Delta M_2^3 = M_2^3 - M_2^2; \Delta M_3^3 = M_3^3 - M_3^2; \Delta M_4^3 = \Delta M_5^3 \dots \Delta M_{n_x}^3 = 0 \quad \text{Eq.5.13}$$

Sendo que

$$-\Delta M_1^3 - \Delta M_2^3 = \Delta M_3^3 \quad \text{Eq.5.14}$$

de forma genérica e sabendo que na frente de enchimento $i = m$:

$$\text{para } t = m.\Delta t, \text{ sendo } 2 \leq m \leq n_x \rightarrow M_1^m < M_2^m < \dots M_{m-1}^m < M_m^m \text{ e } M_{m+1}^m = M_{m+2}^m = \dots M_{n_x}^m \quad \text{Eq.5.15}$$

$$\Delta M_1^m = M_1^m - M_1^{m-1}; \Delta M_2^m = M_2^m - M_2^{m-1} \dots \Delta M_{m-1}^m = M_{m-1}^m - M_{m-1}^{m-1}; \Delta M_m^m = M_m^m - M_m^{m-1} \quad \text{Eq.5.16}$$

$$\Delta M_m^m = -\sum_{i=1}^{m-1} \Delta M_i^m \quad \text{Eq.5.17}$$

Como analisado acima, a descrição física do fenômeno de enchimento simultâneo ao de transferência de massa é de grande complexidade. Assim, este trabalho buscou desenvolver um modelo matemático para descrição desse fenômeno que respeitasse as considerações apresentadas. No modelo proposto a miscela recebida pela frente de enchimento que ocupará a nova região *bulk* terá concentração igual a da região *bulk* da seção anterior e a região poro será ocupada por solvente puro. O valor da concentração de óleo da região sólido é calculado com base na variação de massa nas seções anteriores, garantindo a manutenção do balanço de massa global no leito (Eq. 5.21).

$$C_{re_i}^{fe^m} = C_{i-1}^{m-1} \quad \text{Eq.5.18}$$

$$C_{pre_i}^{fe^m} = C_{p_{alim}} \quad \text{Eq.5.19}$$

$$\Delta t^{fe} = \Delta t.(1 + \varepsilon_p) \quad \text{Eq.5.20}$$

$$N_{fe_i}^m = \frac{\frac{N_0 \cdot \rho_{solido} \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)}{n_x} - \sum_{i=1}^{m-1} \Delta M_i^m - \frac{C_{fe_i}^m \cdot \rho_{bulk_i}^m \cdot V \cdot \varepsilon_b}{n_x} - \frac{C_{pre_i}^{fe^m} \cdot \rho_{poro_i}^m \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_p}{n_x}}{\frac{\rho_{solido} \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)}{n_x}} \quad \text{Eq.5.21}$$

5.3.3. Etapa de descarga

Nesta etapa não ocorre mais alimentação de solvente/miscela no topo do leito. De forma geral pode-se considerar que toda miscela contida na região *bulk* escoar para o tanque de recepção, ficando retido no leito o óleo e solvente presentes nas regiões poro e sólido. De forma complementar, em situações nas quais se conhece a retenção (relação entre a massa de miscela aderida e a massa de inerte da matriz sólida) utiliza-se dessa relação para determinar o percentual da miscela presente na região *bulk* que permanecerá no leito e aquela que será recolhida pelo tanque de recepção.

5.3.4. Condições inicial e de contorno

5.3.4.1. Condição inicial da etapa de enchimento

$$\text{para } t = 0 \rightarrow C = C_p = 0 \quad \text{Eq.5.22}$$

Admite-se que, no momento de início da retirada de miscela pelo fundo do leito, a coluna está totalmente preenchida, sendo que as regiões sólido, poro e *bulk* estão com as concentrações determinadas na etapa de enchimento.

5.3.4.2. Condições de contorno

Para a concentração na fase *bulk* (C), será admitido que o valor da concentração terá um máximo na extremidade inferior do leito ($x=L$).

$$\text{para } t \geq 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial x}(L, t) = 0 \quad \text{Eq.5.23}$$

Já para a extremidade superior, entrada da coluna, realiza-se um balanço de massa na primeira seção, no qual a variação de massa de óleo na seção entre dois instantes subsequentes ($m+1$ e m) é igual à diferença entre as massas de óleo que entrou e que saiu dessa seção. Seguindo este raciocínio, a massa de óleo na região *bulk* da seção 1 pode ser calculada pela seguinte equação:

$$M_{bulk_1}^{m+1} = Q \cdot dt \cdot (C_{alim}^m \cdot \rho_{alim} - C_1^m \cdot \rho_{bulk}) - (M_{solido_1}^{m+1} - M_{solido_1}^m) - (M_{poro_1}^{m+1} - M_{poro_1}^m) + M_{bulk_1}^m \quad \text{Eq.5.24}$$

Conhecendo a massa de óleo na região *bulk* no instante $m+1$, a fração mássica é determinada pela Eq.5.25:

$$\text{para } t \geq 0 \rightarrow C_1^{m+1} = M_{bulk_1}^{m+1} / \left(\frac{A \cdot L \cdot \varepsilon_b \cdot \rho_{bulk}}{n_x} \right) \quad \text{Eq.5.25}$$

5.3.5. Coeficientes de transferência de massa e propriedades físicas

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa na fase *bulk* (k_f) o número de Sherwood foi expresso na forma tradicional, como função dos números de Reynolds e Schmidt. Das diversas correlações propostas na literatura [21,27–30] optou-se, neste trabalho, pela sugerida por Wilson e Geankoplis [31], citada por Treybal [32], que estudaram a influência da porosidade, do tamanho do leito e da mistura axial na transferência de massa em colunas recheadas com esferas para números de Reynolds baixos.

Para: **$0,0016 \leq Re \leq 55$ e $165 \leq Sc \leq 70.600$**

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon b} \cdot Re^{\frac{1}{3}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq.5.26}$$

e para: **$55 \leq Re \leq 1500$ e $165 \leq Sc \leq 10.690$**

$$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon b} \cdot Re^{0,69} Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq.5.27}$$

sendo:

$$Sc = \frac{\mu_{bulk}}{D_{ab} \cdot \rho_{bulk}} \quad \text{Eq.5.28}$$

$$Sh = \frac{k_f \cdot d_p}{D_{ab}} \quad \text{Eq.5.29}$$

$$Re = \frac{v_s \cdot \rho_{bulk} \cdot d_p}{\mu_{bulk}} \quad \text{Eq.5.30}$$

Para a região poro, constituída de líquido estagnado, o coeficiente de transferência de massa (k_n) foi determinado pela Eq.31 [32].

$$k_n = D_{ab} \cdot \rho_{poro} / \left(\frac{d_p}{2}\right) \quad \text{Eq.5.31}$$

A densidade e a viscosidade das mistelas das regiões poro e *bulk* variam com a fração mássica de óleo. Para as mistelas óleo de soja – hexano foram determinadas correlações em função da fração mássica a partir de dados experimentais obtidos por Johnstone, Spoor e Goss [33], enquanto para as mistelas óleo de castanha-do-brasil – etanol foram determinados dados experimentais neste trabalho, que resultaram em correlações em função da fração mássica de óleo.

Soluções com fração molar de soluto inferior a 0,10 podem ser consideradas diluídas para a predição da difusividade [34]. Como as misturas nesse trabalho não apresentam fração molar de óleo superior a 0,10, as difusividades binárias foram estimadas à diluição infinita. Para a mistura óleo de soja – hexano foi utilizado o valor proposto por Cerutti, de Souza e Ulson [25]. Para a mistura óleo de castanha-do-brasil – etanol foram utilizados valores determinados por Sanaiotti [35], que partiu de dados experimentais obtidos para pares de componentes com solutos e solvente similares aos constituintes dos sistemas avaliados e propôs modificações das constantes empíricas das equações propostas por Siddiqi e Lucas [36] e Umesi e Danner [37], obtendo valores com maior proximidade ao dado experimental.

5.4.RESOLUÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

Para a resolução numérica das equações diferenciais utilizou-se o Método Numérico das Diferenças Finitas³. A utilização de um volume de controle móvel para a região *bulk*, que se desloca com a velocidade de escoamento da mistura nessa região, resulta tanto na possibilidade de fixação da relação entre Δt e Δx (Eq.5.32), gerando uma maior estabilidade matemática, quanto na possibilidade de validação do balanço de massa global a cada passo no tempo (Eq.5.33 e 5.34). Essa validação é realizada pela comparação da massa acumulada extraída da coluna, calculada pela concentração da região *bulk* do último passo no espaço, isto é, a massa que sai da coluna, com a diferença entre a massa inicial e a massa restante no leito, sendo esta última calculada pelos perfis de concentração nas três regiões da coluna.

$$\Delta t = \Delta x \cdot \frac{A \cdot \varepsilon_b}{Q} \quad \text{Eq.5.32}$$

$$\Delta_{bm}^m = \frac{\sum_{i=1}^{n_x} M_i^0 - (\sum_{i=1}^{n_x} M_i^m + \sum_{t=1}^m C_{n_x}^t \cdot \rho_{bulk} \cdot \Delta V_{bulk})}{\sum_{i=1}^{n_x} M_i^0} \cdot 100 \quad \text{Eq.5.33}$$

$$\overline{\Delta_{bm}} = \frac{\sum_{m=1}^{n_t} \Delta_{bm}^m}{n_t} \quad \text{Eq.5.34}$$

A discretização das equações diferenciais parciais realizada quanto ao tempo e ao espaço, adotando intervalos finitos de Δx , quanto à posição, e de Δt com relação ao tempo, estão representadas nas Eq.5.35, 5.36, 5.37 e 5.38.

Para a Eq. 5.1, temos:

³ O Apêndice 2 trás o detalhamento da discretização utilizada.

$$C_i^{m+1} = C_{i-1}^m + \Delta t \cdot \left\{ \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_b} \cdot \left[(1 - \varepsilon_p) \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{i-1}^m \right) + \varepsilon_p \cdot (C_{p_i}^m - C_{i-1}^m) \right] + D_{ab} \cdot \frac{C_{i-1}^m - 2 \cdot C_i^m + C_{i+1}^m}{\Delta x^2} \right\} \quad \text{Eq.5.35}$$

Para a Eq. 5.2, temos:

$$C_{p_i}^{m+1} = C_{p_i}^m + \Delta t \cdot \frac{a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{p_i}^m \right) - k_f \cdot (C_{p_i}^m - C_{i-1}^m) \right] \quad \text{Eq.5.36}$$

Para a Eq.5.3, temos:

$$N_i^{m+1} = N_i^m - \Delta t \cdot \frac{a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{p_i}^m \right) + k_f \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{i-1}^m \right) \right] \quad \text{Eq.5.37}$$

Para a Eq.5.4, temos:

$$N_i^{*m} = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot N_i^m + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot C_{p_i}^m + k_f \cdot C_{i-1}^m}{k_s \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}} \quad \text{Eq.5.38}$$

A resolução numérica das equações Eq.5.35 a 5.38 foi realizada em planilha Microsoft Excel (2013), utilizando-se a ferramenta Solver com o método GRC não linear para determinação dos parâmetros ajustáveis, a saber os coeficientes de transferência de massa na fase sólida durante as etapas de extração e enchimento (k_s^{extr} e k_s^{ench}). O critério de convergência adotado foi de minimização da soma das diferenças entre os dados experimentais e calculados, expresso na Eq.5.39.

$$\frac{\sum_{i=1}^n ABS(exp_i - calc_i)}{n} \quad \text{Eq.5.39}$$

Na discretização, as colunas foram divididas em 100 partes (n_x), o que corresponde a seções com dimensões que variaram de 0,6 a 1,9 mm, dependendo da altura do leito, e resultando em passos no tempo que variaram de 0,19 a 1,09 s.

Vale destacar que a variação da composição das misturas altera suas propriedades físicas e, conseqüentemente, as grandezas relacionadas à transferência de massa. Esta variação demanda que na resolução da malha, a cada passo no tempo, se calcule os valores médios das concentrações das misturas, possibilitando novos cálculos dos coeficientes de transferência de massa.

5.5.MATERIAL

Foi utilizado neste trabalho etanol anidro da marca Synth, com pureza em massa > 99,5%. A farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil, resultado de extração mecânica do óleo, foi gentilmente cedida pela COOPAVAM (Juruena-MT/Brasil) e usada sem nenhum outro preparo. As amostras de farinha foram armazenadas em embalagens de polietileno sob vácuo e refrigeradas a 4°C.

5.6.MÉTODOS

5.6.1. Métodos analíticos

As misturas obtidas na extração em leito fixo tiveram suas frações mássicas de óleo determinadas por evaporação até massa constante em estufa de circulação à 100°C (modelo TE-395, Tecnal, Brasil). Para as frações mássicas de água utilizou-se o método oficial AOCS Ca 23-55 [38] através do titulador coulométrico Karl Fisher (modelo 831, Metrohm, Suíça).

Para a caracterização da farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil foram determinadas sua umidade, teor de lipídeos, diâmetro médio das partículas, densidade absoluta e porosidade interna. Foram utilizadas as seguintes metodologias e equipamentos, respectivamente: Titulador Titrimétrico Karl Fisher (modelo 787 KF Titrimétrico, Metrohm, Suíça) acoplado a um forno Thermoprep e linha de gás nitrogênio; extração em Soxhlet seguindo método oficial Bc 3-49 [38]; analisador de dispersão de luz laser (Mastersize modelo MAM 5005, Malvern Instruments Ltda, Reino Unido); picnometria de gás hélio (picnômetro automático modelo Quantachrome ultrapic 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) e adsorção física de nitrogênio (modelo Quantachrome Nova 4200, Quantachrome Instruments, EUA).

As correlações propostas para viscosidade e densidade foram determinadas a partir de dados experimentais de misturas etanol - óleo de castanha-do-brasil, utilizando reômetro com a geometria de duplos cilindros concêntricos (modelo AR1500, TA Instruments, EUA) e o densímetro digital (modelo DMA 5000, Anton Paar, Áustria).

Todas as análises foram realizadas, no mínimo, em triplicata.

5.6.2. Métodos experimentais

As extrações em leito fixo foram realizadas em coluna de vidro pirex encamisada (dimensões 63,0 cm x diâmetro externo 5,4 cm/ diâmetro interno 2,6 cm) acoplada a um sistema constituído de trocador de calor em serpentina e banho termostático, para manutenção da temperatura de operação. Foram realizados experimentos a 50, 60 e 70°C. Na entrada e na saída da coluna foram instalados termômetros digitais (Cole-Parmer, EUA) com precisão de 0,1°C.

Para alimentação do solvente e retirada das misturas na vazão desejada foram utilizadas bombas peristálticas calibradas (Masterflex, Cole-Parmer, EUA) na entrada e na saída da coluna. Amostras das misturas que saíram da coluna foram coletadas em intervalos de tempos predeterminados, em frascos de vidro de massa conhecida, mesma metodologia utilizada por Cerutti, Souza e Ulson [25]. Em todos os experimentos a alimentação foi de solvente puro, exceto os experimentos com reciclo de mistura. A porosidade do leito em cada experimento foi determinada pela Eq.5.40.

$$\varepsilon_b = (V_{leito} - V_{sólido})/V_{leito} = [(L \cdot \pi \cdot D^2/4) - (\frac{m_{sólido}}{\rho_{sólido} \cdot (1-\varepsilon_p)})]/(L \cdot \pi \cdot D^2/4) \quad \text{Eq.5.40}$$

As constantes de equilíbrio (k_e) foram determinados experimentalmente por Sampaio Neto *et al* [39].

Para os experimentos com recirculação total de mistura adicionou-se ao arranjo experimental um recipiente de vidro pirex encamisado com volume de 250 ml, que mantido sob agitação magnética exerceu a função de tanque de alimentação e recepção de mistura da coluna. No final de cada experimento foram coletadas amostras da mistura do tanque de recepção e do refinado da coluna para determinação de suas composições. Foram realizados experimentos prévios com retiradas sucessivas de amostras para determinação do tempo necessário para o alcance do equilíbrio.

5.7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.7.1. Parâmetros e propriedades físicas utilizadas na simulação numérica

Na Tabela 5.2 são apresentadas as propriedades físicas determinadas experimentalmente, que caracterizaram a farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil. Para a determinação da densidade e viscosidade das misturas⁴ foram utilizadas correlações experimentais em função da fração mássica, de acordo com os modelos linear ($\rho = a \cdot w + b$) e exponencial ($\mu = y \cdot e^{z \cdot w}$), respectivamente, sendo os seus parâmetros e coeficientes de correlação apresentados na Tabela 5.3.

A Tabela 5.4 apresenta dados operacionais e outras propriedades físicas que foram utilizadas como parâmetros para a solução numérica do modelo proposto.

⁴ O Apêndice 3 apresenta os dados experimentais de densidade e viscosidade para as misturas óleo de castanha-do-brasil e etanol a 50, 60 e 70 °C

Tabela 5.2. Parâmetros determinados experimentalmente e utilizados na simulação matemática

Parâmetros	castanha-do-brasil
$N_0(g_{oleo}/g_{sólido})$	0,5664±0,0050
d_p (cm)	0,0658 ±0,0006
ε_p	0,04
$\rho_{sólido}$ (g/cm ³)	1,14±0,01

Os resultados numéricos foram obtidos a partir dos dados das Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 e comparados com dados experimentais de extração de óleo de castanha-do-brasil em leito fixo, tendo etanol anidro como solvente.

Tabela 5.3. Parâmetros e coeficientes de correlação das regressões empíricas para determinação da densidade e viscosidade das misturas

Miscela	T (°C)	a	b	R^2	y	z	R^2
etanol - óleo de castanha-do-brasil	50	0,1164	0,7621	0,9971	0,0075	3,506	0,9956
	60	0,1189	0,7528	0,9966	0,0064	3,3805	0,9966
	70	0,1252	0,7431	0,9968	0,0053	3,2838	0,9984
hexano - óleo de soja*	25	0,2419	0,6681	0,9967	0,0069	2,8913	0,9947

*[33]

Também foram utilizados os parâmetros e dados experimentais de extração apresentados por Cerutti *et al.* [25] e Navarro [40]. Os autores realizaram experimentos em leito fixo para extração de óleo de soja, tendo como matéria-prima soja laminada e hexano como solvente. A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros utilizados na modelagem e as condições experimentais.

Tabela 5.4. Dados operacionais e parâmetro numéricos requeridos para as simulações computacionais dos sistemas castanha-do-brasil e etanol

Parâmetros	castanha-do-brasil – etanol				
Sistema	1	2	3	10	11
T (°C)	50,0	60,0	70,0	70,0	70,0
Q (cm ³ /s)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
L (cm)	19,0	18,5	18,0	16,5	18,5
ε_b	0,54	0,53	0,51	0,47	0,52
a_p (cm ⁻¹) ^a	41,75	42,49	44,35	48,38	43,95
D_{ab} (cm ² /s)	1,11 x 10 ⁻⁶	1,15 x 10 ⁻⁶	1,18 x 10 ⁻⁶	1,18 x 10 ⁻⁶	1,18 x 10 ⁻⁶
k_e	0,9251	0,5955	0,0512	0,0512	0,0512
M _{farinha} (g)	50,5211	50,0634	50,8471	50,8400	51,7800
t (s)	840	1800	720	1800	1800
Δx (cm)	0,19	0,19	0,19	0,17	0,19
Δt (s)	1,09	1,05	0,98	0,82	1,01

^a $a_p = 6(1 - e_b)/d_p$ [32]

Tabela 5.5. Parâmetros utilizadas nas simulações computacionais dos sistemas soja e hexano [25,40]

Parâmetros	Soja – hexano					
Sistema	4	5	6	7	8	9
T (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Q (cm ³ /s)	0,0833	0,1667	0,25	0,0833	0,1667	0,25
L (cm)	6,2	6,3	6,5	8,9	9,0	9,0
ε_b	0,40	0,43	0,39	0,39	0,44	0,45
a_p (cm ⁻¹) ^a	10,84	9,58	10,25	10,25	9,41	9,24
D_{ab} (cm ² /s)	1,13 x 10 ⁻⁵	1,13 x 10 ⁻⁵	1,13 x 10 ⁻⁵	1,13 x 10 ⁻⁵	1,13 x 10 ⁻⁵	1,13 x 10 ⁻⁵
k_e	0,5071	0,5071	0,5071	0,5071	0,5071	0,5071
M _{farinha} (g)	5,49	5,30	5,85	8,01	7,44	7,31
t (s)	1100	850	563	1266	700	657
Δx (cm)	0,06	0,06	0,06	0,09	0,09	0,09
Δt (s)	0,60	0,32	0,20	0,89	0,48	0,33
N_0	0,2433	0,2433	0,2433	0,2433	0,2433	0,2433
d_p (cm)	0,357	0,357	0,357	0,357	0,357	0,357
ε_p	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
ρ_{solido} (g/cm ³)	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05

$$^a a_p = 6(1 - e_b)/d_p \quad [32]$$

5.7.2. Etapa de Enchimento

Pelas características descritas anteriormente para a etapa de enchimento, pode-se supor que o coeficiente de transferência de massa na região sólido durante esta parte do processo (k_s^{ench}) possa ser diferente do coeficiente de transferência de massa do processo de extração com o leito inundado (k_s^{extr}), isto é, com as regiões poro e bulk totalmente ocupadas por mistelas.

Com o intuito de avaliar essa possibilidade foram realizados ajustes dos parâmetros para três situações:

- A) não ocorre extração de óleo na etapa de enchimento, com as regiões bulk e poro preenchidas com solvente puro:

$$para \ 0 \leq i \leq n_x \rightarrow C_i^0 = C_{p_i}^0 = C_{alim}$$

- B) os coeficientes de transferência de massa na etapa de enchimento e na etapa com o leito inundado são iguais:

$$k_s^{ench} = k_s^{extr}$$

- C) os coeficientes de transferência de massa na etapa de enchimento e na etapa com o leito totalmente preenchido podem ser diferentes:

$$k_s^{ench} \neq k_s^{extr}$$

Para ilustrar os resultados obtidos para as três situações propostas foram utilizados os dados do sistema 3, castanha-do-brasil e etanol a 70 °C, e do sistema 4, soja e hexano a 25 °C. Os resultados obtidos para o sistema 3 estão apresentados na Figura 5.3 e na Tabela 5.6,

enquanto para o sistema 4 os resultados estão apresentados na Figura 5.4 e na Tabela 5.7. Comparando-se as situações A e B, nas quais apenas um parâmetro é ajustado, evidencia-se a importância da utilização de uma etapa de enchimento para o melhor ajuste do modelo. No sistema 3 a utilização da etapa de enchimento possibilitou uma significativa melhora na qualidade do ajuste, com uma redução de aproximadamente quatro vezes no desvio percentual médio (Eq.5.42).

$$\Delta_{exp} = \frac{ABS(exp_i - calc_i)}{exp_i} \cdot 100 \quad \text{Eq.5.41}$$

$$\overline{\Delta_{exp}} = \frac{\sum_{i=1}^n ABS(exp_i - calc_i)/exp_i}{n} \cdot 100 \quad \text{Eq.5.42}$$

Já a comparação das situações B e C apresentou resultados distintos entre os sistemas 3 e 4. Para o sistema castanha-do-brasil e etanol não existe uma diferença significativa na qualidade do ajuste entre as situações B e C. Para esse sistema os valores ajustados para k_s^{ench} e k_s^{extr} foram próximos, com uma diferença entre eles inferior a 20 %. Já no caso dos valores ajustados de k_s^{ench} e k_s^{extr} para o sistema soja e hexano a diferença foi na ordem de 10^4 , fato que resultou em uma significativa melhora na qualidade do ajuste, expressa por uma redução de aproximadamente 3 vezes no desvio percentual médio. Em uma comparação direta entre os k_s^{ench} para os dois sistemas, observa-se que no sistema soja – hexano o valor é aproximadamente 1000 vezes maior. Esta significativa diferença pode ser justificada teoricamente pelo fato de que na etapa de enchimento ocorra a predominância do processo de lavagem superficial do material sólido com relação ao processo difusional dentro do sólido, isto é, que o óleo extraído seja principalmente aquele superficial, que está mais disponível na matriz sólida. Neste cenário pode-se supor que as diferenças observadas nos valores dos k_s^{ench} devam estar relacionadas a características dos materiais sólidos. Essas características são definidas nos diferentes processos de preparo pelas quais a matriz sólida é submetida. Vale lembrar que a soja laminada passou por etapas de preparo específicas antes do processo de extração por solvente, justamente com o intuito de aumentar a exposição do óleo na matriz sólida, seja pelo rompimento das estruturas celulares ou pelo aumento da área de contato. Já a castanha-do-brasil foi submetida apenas a um processo de prensagem. Neste caso a diferença entre os coeficientes de transferência de massa da fase sólida entre os dois sistemas estaria refletindo o fato de que o pré-tratamento da soja exporia parcela do óleo presente na matriz em sua superfície externa ou no interior de seus poros, reduzindo em muito a resistência à transferência de massa na fase

sólida durante a fase inicial do processo de extração. Esta seria a provável razão de um coeficiente de transferência elevado para a matriz sólida de soja no início do processo.

Por outro lado, no modelo proposto a etapa de enchimento ocorre com o leito inundado a partir de cima, isto é, a cada instante, do topo da coluna até a frente de enchimento, assume-se que todos os poros das partículas e do leito, regiões poro e *bulk*, respectivamente, vão sendo totalmente preenchidos por mistelas. Isto é uma aproximação da realidade, já que o completo preenchimento dos poros só ocorre à medida que o líquido vai se acumulando no fundo do leito. De toda forma, no modelo proposto, independentemente da etapa do processo, utiliza-se as mesmas correlações para cálculo de k_n e k_f e, como expresso na Eq.5.38, estas correlações são determinantes no ajuste de k_s^{ench} e k_s^{extr} . Se na etapa de enchimento os valores calculados para k_n e k_f forem superiores aos valores reais observados no processo, o efeito disto no modelo será a redução do valor de k_s^{ench} em relação ao efetivamente observado no experimento. Este tipo de efeito tenderá a ser mais significativo para um material sem pré-tratamento, ou seja possivelmente sem exposição de parcela considerável do óleo em sua superfície externa ou no interior de seus poros. Neste caso a resistência à transferência de massa na fase sólida tende a ser maior mesmo na etapa inicial. Este aspecto pode justificar a obtenção de valores de k_s^{ench} um pouco maiores do que os valores de k_s^{extr} no caso da castanha-do-brasil, a despeito do fato de a matriz sólida ter um teor de óleo mais elevado na etapa de enchimento.

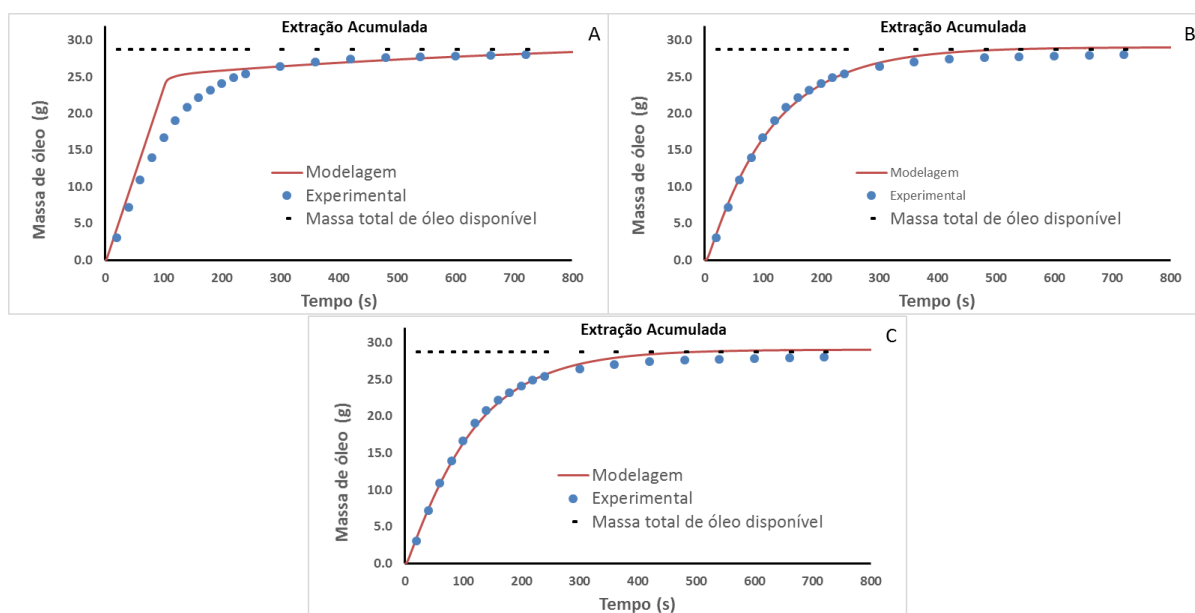


Figura 5.3. Diferentes ajustes para o sistema 3 (castanha-do-brasil e etanol): A- ajuste sem etapa de enchimento; B- ajuste com um único parâmetro ($k_s^{ench} = k_s^{extr}$); C- ajuste com dois parâmetros ($k_s^{ench} \neq k_s^{extr}$).

Tabela 5.6. Coeficientes de transferência de massa calculados para a região sólido, desvio relativo médio e desvio no balanço de massa para diferentes formas de modelagem para os dados experimentais do sistema 3 (castanha-do-brasil e etanol).

Modelos	Sem Enchimento (A)	Único parâmetro de ajuste ($k_s^{ench} = k_s^{extr}$) (B)	Dois parâmetros de ajuste ($k_s^{ench} \neq k_s^{extr}$) (C)
$k_s (ench)$	-----	$1,02 \times 10^{-4}$	$8,59 \times 10^{-5}$
$k_s (extr)$	$1,44 \times 10^{-5}$		$1,08 \times 10^{-4}$
$\overline{\Delta_{exp}}$	13,91	3,90	3,83
$\overline{\Delta_{bm}}$	6,55	0,93	0,90

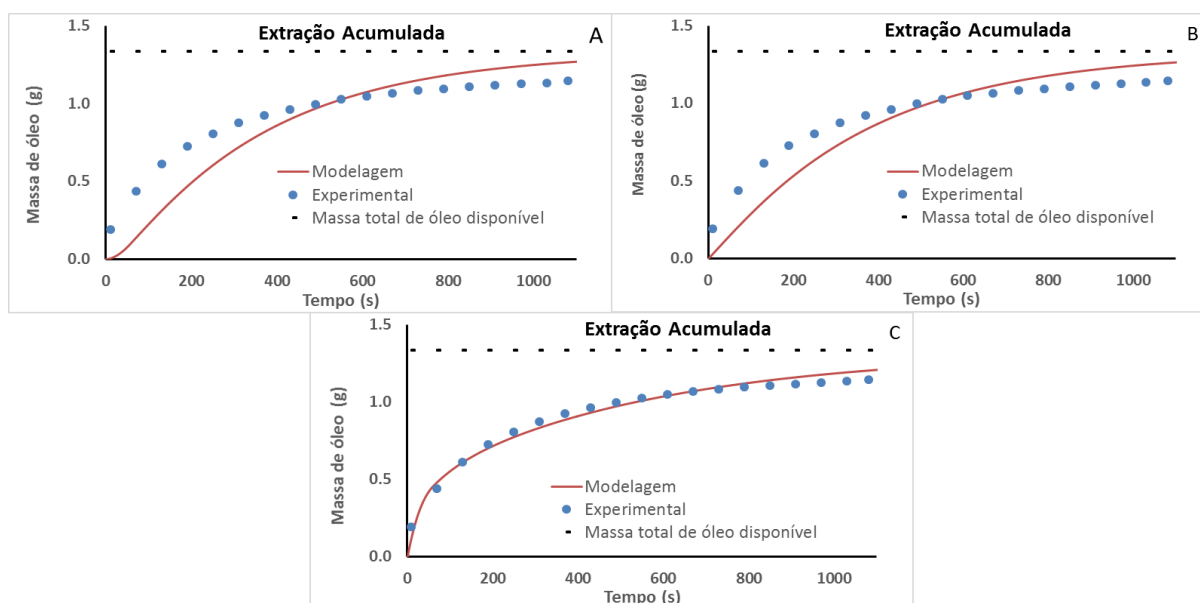


Figura 5.4. Diferentes ajustes para o sistema 4 (soja e hexano): A- ajuste sem etapa de enchimento; B- ajuste utilizando modelo para a etapa de enchimento com um único parâmetro ($k_s^{ench} = k_s^{extr}$); C- ajuste utilizando modelo para a etapa de enchimento com dois parâmetros de ajuste ($k_s^{ench} \neq k_s^{extr}$); .

Tabela 5.7. Coeficientes de transferência de massa calculados para a região sólido, desvio relativo médio e erro no balanço de massa para diferentes formas de modelagem para os dados experimentais sistema 4 (soja e hexano).

Modelos	Sem Enchimento (A)	Único parâmetro de ajuste ($k_s^{ench} = k_s^{extr}$) (B)	Dois parâmetros de ajuste ($k_s^{ench} \neq k_s^{extr}$) (C)
$k_s (ench)$	-----	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,57 \times 10^{-1}$
$k_s (extr)$	$1,42 \times 10^{-4}$		$0,96 \times 10^{-4}$
$\overline{\Delta_{exp}}$	19,75	16,98	5,59
$\overline{\Delta_{bm}}$	0,21	0,23	0,41

A Figura 5.5 apresenta, para todos os sistemas estudados, os perfis de concentração calculados no final da etapa de enchimento das regiões sólido (N), poro (C_p), bulk (C) e na interface sólido-líquido na fase líquida (N^*/k_e). A Figura 5.6 apresenta, para todos os sistemas

estudados, os perfis de concentração durante a etapa de enchimento nas regiões sólido, poro e *bulk* em três diferentes posições da coluna (topo, 2L/5 e 4L/5).

Os perfis de concentração para a região sólido (*N*) para todos os gráficos da Figura 5.5 são crescentes no sentido topo fundo do leito, isto é, maiores concentrações para seções mais ao fundo da coluna, como era teoricamente esperado, já que quanto mais ao fundo do leito menor o tempo em contato com as mistelas. Essa justificativa é confirmada nos gráficos da região sólido (1A a 9A) da Figura 5.6, já que se observa uma redução na concentração de óleo na região sólido com o passar do tempo em todas as seções da coluna, sendo que seções mais ao fundo apresentam concentrações maiores.

Para a região *bulk*, representada em todos os gráficos da Figura 5.5 e nos gráficos 1B a 9B da Figura 5.6, observa-se, de forma geral, o mesmo comportamento que ocorreu na região sólido. Esse comportamento era também teoricamente esperado, já que mistelas mais ao fundo do leito, foram submetidas a um maior tempo de contato com a região sólido. A diferença refere-se a influência da frente de enchimento. O salto de concentração que ocorre no fundo do leito, presentes nos gráficos da Figura 5.5, é devido a chegada da frente de enchimento. Já a inicial queda de concentração, apresentados nos gráficos 1C a 9C da Figura 5.6, ocorre graças a saída da frente de enchimento. Esses efeitos foram mais nítidos para os sistemas soja-hexano, teoricamente justificado pela maior disponibilidade de óleo superficial que é rapidamente extraído pela frente de enchimento e vai se acumulando ao percorrer o leito. Na simulação esse comportamento é expresso pelo alto valor relativo do k_s^{ench} . Esse comportamento é detalhado na Figura 5.7, onde são apresentados dois perfis de concentração relativos ao volume de controle ao se deslocar do topo ao fundo da coluna durante a etapa de enchimento. Os perfis apresentados correspondem a frente de enchimento e a seção subsequente a ela. Quanto mais próximo do fundo da coluna maior a diferença de concentração entre os perfis, justificando os saltos apresentados nos perfis de concentração da região *bulk* na Figura 5.5. Esse fenômeno também é destacado na Figura 5.6 onde pode se observar que a variação de concentração na região *bulk* entre a frente de enchimento e a seção subsequente a ela é influenciada pela posição na coluna e pela velocidade de escoamento, isto é, quanto mais ao fundo da coluna e quanto menor a vazão maior será a diferença entre as concentrações. Esse fenômeno pode ser observado nos gráficos 4C, em comparação a 5C e 6C, e no gráfico 7C, em comparação aos gráficos 8C e 9C.

Para região poro, no interior da qual a miscela está estagnada, o comportamento é mais peculiar já que a cada passo no tempo ela está sujeita a transferências de massa com as regiões sólido e *bulk*, sendo que para esta última poderá receber ou ceder óleo, dependendo das

concentrações das misturas. Como resultado dessas duas influências observa-se comportamentos distintos conforme a posição da coluna, como apresentado nos gráficos 1B a 9B da Figura 5.6. Como o modelo proposto define que a concentração da mistura na região poro na chegada da frente de enchimento é zero, após a sua passagem ocorrerá sempre um aumento da concentração e que dependendo do posicionamento na coluna poderá ou não ter a tendência de aumento invertida.

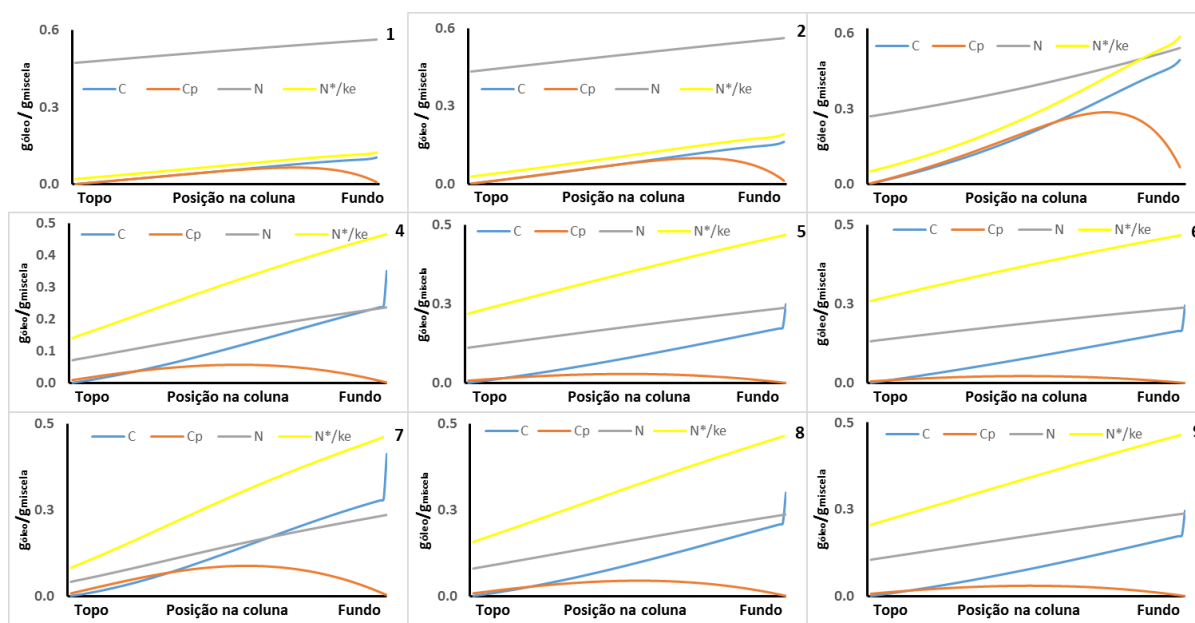


Figura 5.5. Perfis de concentração nas regiões sólida (N) e *bulk* (C) no final da etapa de enchimento das extrações. A numeração dos gráficos refere-se aos sistemas de 1 a 9.

Observando-se os gráficos 1, 2 e 3 da Figura 5.5, fica evidente a influência da temperatura nas extrações utilizando castanha-do-brasil e etanol, com o aumento da concentração das misturas na região *bulk*. Ainda na Figura 5.5 observa-se nos gráficos 4 e 7 um cruzamento entre os perfis de concentração das regiões sólida e *bulk*, mas que somente ocorrem por não estar sendo considerado a constante de equilíbrio k_e , como pode facilmente ser observado pelo valor superior do perfil de concentração do sólido na interface sólido-líquido dividido pela constante de equilíbrio, N^*/k_e .

Comparando-se os gráficos 5 com 8 e 6 com 9 da Figura 5.5, nos quais a variável é a altura do leito, observa-se uma aproximação entre os perfis das regiões sólida e *bulk*, já que o tempo de residência no leito é maior. Algo semelhante se observa comparando-se os gráficos 4 e 7, acentuado pelo cruzamento dos perfis. Já a esperada influência da vazão do solvente pode ser observada comparando-se os gráficos 4, 5 e 6 ou 7, 8 e 9. O aumento da vazão, reduz o tempo de residência no leito, afastando as curvas de concentração das regiões sólida e *bulk*.

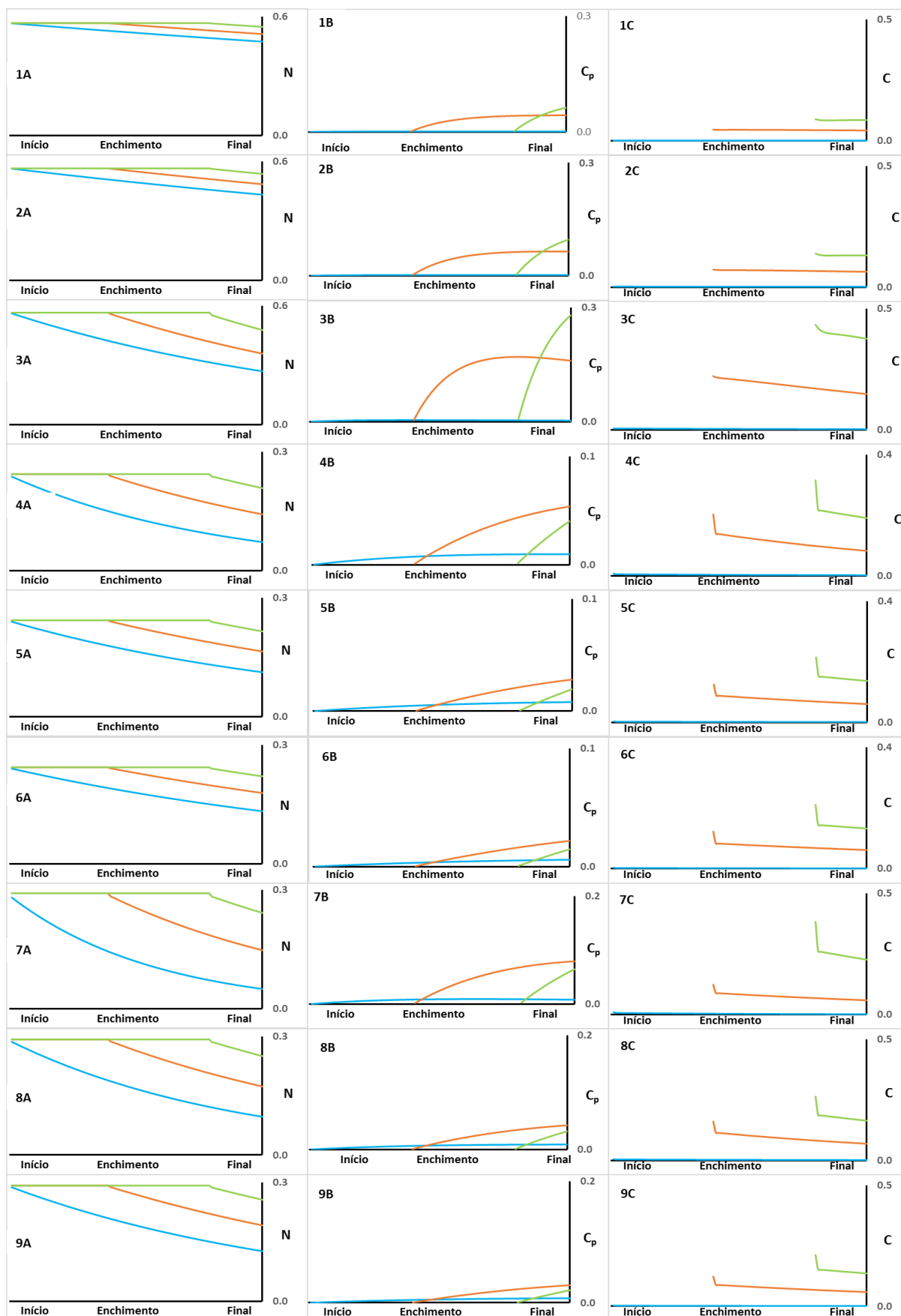


Figura 5.6. Perfis de concentração nas regiões sólido (1A a 9A), *bulk* (1B a 9B) e poro (1C a 9C) durante a etapa de enchimento em diferentes posições do leito para todos os sistemas estudados; — topo; — 2L/5; — 4L/5.

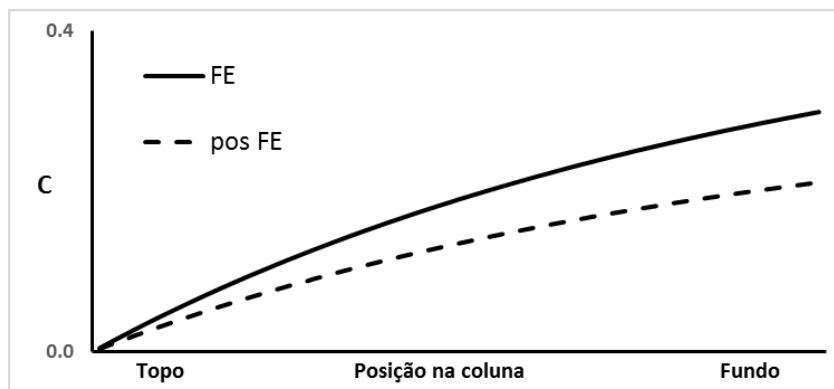


Figura 5.7. Perfis de concentração da região bulk dos volumes de controle da frente de enchimento e da seção subsequente a ela.

Outros modelos para a frente de enchimento foram testados diferenciando-se entre si pelo critério de atribuição de valores da fração mássica das misturas das regiões poro e *bulk* recebidas na frente de enchimento. Foram testados modelos que utilizaram a concentração da região *bulk* da seção anterior à frente de enchimento para as regiões poro e *bulk* da frente de enchimento, ou ainda calculando-se a concentração da mistura da frente de enchimento com base na variação das massas das seções anteriores. O modelo proposto neste trabalho foi o qual conseguiu manter o balanço de massa global da coluna e apresentar perfis de concentração teoricamente esperados.

5.7.3. Extrações em coluna de leito fixo

Os dados experimentais de extração, os valores calculados utilizando dois parâmetros de ajuste (k_s^{ench} e k_s^{ext}) e os respectivos desvios para o sistema castanha-do-brasil e etanol estão apresentados nas Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10⁵. As Tabelas 5.11 e 5.12 apresentam os valores calculados das massas extraídas a partir do modelo proposto neste trabalho e os desvios com relação aos dados experimentais para os sistemas soja e hexano obtidos por Navarro (2003) [40].

Para todos os resultados observa-se que os maiores desvios entre os dados experimentais e calculados ocorreram no início da extração. Mais uma vez evidencia-se a importância da utilização da etapa de enchimento, a qual cria perfis de concentração em todas as regiões ao longo do leito, que apesar de impactar em toda a curva de extração, como apresentado nas Figuras 5.5 e 5.6, tem maior influência no seu início.

A Tabela 5.13 apresenta os valores médios e o desvio padrão dos números adimensionais de Reynolds, Schmidt e Sherwood, os coeficientes de transferência de massa nas

⁵ O Apêndice 4 apresenta as frações mássicas de óleo e água e os respectivos desvios padrão das amostras de misturas obtidas nos experimentos de extração.

regiões sólido, poro e *bulk*, os desvios médios entre os dados experimentais e os calculados, além dos desvios de balanço de massa para todas os sistemas estudados.

Os gráficos da Figura 5.8 comparam os resultados da solução numérica, representados pelas curvas calculadas, com os dados experimentais. Os gráficos trazem ainda o total de óleo disponível para extração em cada experimento. Os bons ajustes que podem ser observados na Figura 5.8 são quantificados pelos desvios percentuais médios apresentados na Tabela 5.13, que para o conjunto dos sistemas foi 8,84%, sendo 11,27% para os sistemas soja e hexano e 5,37% para os sistemas castanha-do-brasil e etanol. Como descrito anteriormente, com a utilização de volume de controle móvel a massa extraída de óleo na coluna é calculada pela concentração da miscela da região *bulk* da última seção da coluna, que sairá do equipamento no próximo passo no tempo. Esta forma de resolução possibilita avaliar a qualidade da modelagem não apenas pela comparação com dados experimentais, mas também pela validação do balanço de massa empregando as concentrações calculadas e o valor inicial de óleo na matriz sólida. Nesse aspecto, o desvio percentual médio do balanço de massa, considerando todas as extrações, foi de 0,37%.

Tabela 5.8. Sistema 1 - Dados experimentais e calculados para extração castanha-do-brasil e etanol a 50°C

Tempo (s)	Massa de óleo extraída acumulada (g)		Δ_{exp}	Tempo (s)	Massa de óleo extraída acumulada (g)		Δ_{exp}
	Experimental ^a	Calculada			Experimental ^a	Calculada	
20	0,7343	0,8503	15,81	280	12,0899	12,1788	0,74
40	1,7174	1,7200	0,15	300	12,6961	12,8487	1,20
60	2,7369	2,6286	3,96	320	13,0669	13,4911	3,25
80	3,7293	3,6141	3,09	340	13,5653	14,1406	4,24
100	4,6557	4,5644	1,96	360	14,1191	14,7301	4,33
120	5,7634	5,5243	4,15	420	16,0628	16,3855	2,01
140	6,5723	6,5147	0,88	480	17,9750	17,8421	0,74
160	7,5113	7,4159	1,27	540	19,4936	19,1019	2,01
180	8,3430	8,2808	0,75	600	20,7520	20,2322	2,51
200	9,1705	9,1104	0,66	660	21,6833	21,2267	2,11
220	9,9392	9,9493	0,10	720	22,4548	22,1016	1,57
240	10,7617	10,7106	0,47	780	23,0662	22,8714	0,84
260	11,3591	11,4407	0,72	840	23,5498	23,5485	0,01

^ao desvio padrão foi $\leq 0,0150$;

Tabela 5.9. Sistema 2 - Dados experimentais e calculados para extração castanha-do-brasil e etanol a 60°C

Tempo (s)	Massa de óleo extraída acumulada (g)		Δ_{exp}	Tempo (s)	Massa de óleo extraída acumulada (g)		Δ_{exp}
	Experimental ^a	Calculada			Experimental ^a	Calculada	
10	0,6068	0,6505	7,21	650	25,2243	25,3746	0,60
20	1,7257	1,3321	22,81	680	25,3877	25,6808	1,15
60	3,4671	4,1343	19,24	710	25,5044	25,9553	1,77
80	4,6871	5,5879	19,22	740	25,5941	26,1932	2,34
100	5,7854	7,0480	21,82	770	25,6697	26,4145	2,90
130	7,3986	9,1522	23,70	800	25,7284	26,6062	3,41
160	9,1290	11,1354	21,98	830	25,7698	26,7846	3,94
180	10,2246	12,3233	20,53	870	25,8300	26,9905	4,49
200	11,3731	13,4294	18,08	910	25,8821	27,1687	4,97
220	12,6379	14,4591	14,41	940	25,9193	27,2885	5,28
250	14,0913	15,8953	12,80	970	25,9513	27,3958	5,57
270	15,2277	16,7546	10,03	1000	25,9813	27,4888	5,80
290	16,1900	17,5546	8,43	1060	26,0340	27,6501	6,21
315	17,2370	18,4867	7,25	1120	26,0518	27,7820	6,64
340	18,3852	19,3382	5,18	1180	26,0903	27,8861	6,88
370	19,5222	20,2390	3,67	1240	26,1271	27,9699	7,05
390	20,2136	20,7984	2,89	1300	26,1549	28,0373	7,20
410	20,9608	21,3455	1,84	1360	26,1845	28,0924	7,29
440	21,7636	22,0454	1,29	1420	26,2129	28,1359	7,34
460	22,3179	22,4800	0,73	1480	26,2204	28,1708	7,44
500	23,2357	23,2612	0,11	1540	26,2267	28,1989	7,52
530	23,8202	23,7865	0,14	1600	26,2347	28,2215	7,57
560	24,2857	24,2573	0,12	1660	26,2515	28,2399	7,57
590	24,6768	24,6656	0,05	1720	26,2673	28,2544	7,56
620	24,9929	25,0454	0,21	1800	26,2836	28,2694	7,56

^ao desvio padrão foi $\leq 0,0114$;

Tabela 5.10. Sistema 3 - Dados experimentais e calculados para extração castanha-do-brasil e etanol a 70°C

Tempo (s)	Massa de óleo extraída acumulada (g)		Δ_{exp}	Tempo (s)	Massa de óleo extraída acumulada (g)		Δ_{exp}
	Experimental ^a	Calculada			Experimental ^a	Calculada	
20	3,0556	4,0385	32,17	220	24,8891	25,0198	0,53
40	7,15610	7,6587	7,02	240	25,4664	25,7018	0,92
60	10,9599	11,0818	1,11	300	26,4637	27,1480	2,59
80	13,9460	13,9453	0,01	360	27,0953	27,9703	3,23
100	16,6988	16,4360	1,57	420	27,4190	28,4438	3,74
120	19,0424	18,6646	1,98	480	27,6309	28,7077	3,90
140	20,8236	20,4250	1,91	540	27,7785	28,8580	3,89
160	22,2093	21,9531	1,15	600	27,8942	28,9435	3,76
180	23,1872	23,1553	0,14	660	27,9805	28,9922	3,62
200	24,1547	24,1535	0,00	720	28,0519	29,0200	3,45

^ao desvio padrão foi $\leq 0,0106$;

Tabela 5.11. Sistema 4, 5 e 6 – massas extraídas acumuladas calculadas e desvios para extração soja e hexano

Sistema 4			Sistema 5			Sistema 6		
Tempo (s)	Calculada (g)	Δ_{exp}	Tempo (s)	Calculada (g)	Δ_{exp}	Tempo (s)	Calculada (g)	Δ_{exp}
10	0,1390	27,21	14	0,2255	122,43	3	0,0876	366,11
70	0,4669	7,03	44	0,3734	36,18	33	0,3629	27,08
130	0,5808	5,16	74	0,4421	3,12	63	0,4623	9,94
190	0,6706	7,54	104	0,5031	5,77	93	0,5493	15,03
250	0,7455	7,27	134	0,5582	9,15	123	0,6272	14,87
310	0,8106	7,29	164	0,6085	9,71	153	0,6975	13,37
370	0,8671	6,11	194	0,6544	10,24	183	0,7615	11,13
430	0,9171	4,62	224	0,6972	9,94	213	0,8193	8,69
490	0,9619	3,52	254	0,7369	9,08	243	0,8718	6,22
550	1,0013	2,42	284	0,7738	8,15	273	0,9197	3,99
610	1,0365	1,08	314	0,8081	7,33	303	0,9632	2,03
670	1,0681	0,26	344	0,8401	5,70	333	1,0032	0,00
730	1,0959	1,25	374	0,8695	4,85	363	1,0394	1,74
790	1,1208	2,41	404	0,8972	3,39	393	1,0723	3,33
850	1,1431	3,33	434	0,9231	2,41	423	1,1024	4,82
910	1,1628	4,09	464	0,9472	1,12	453	1,1299	6,14
970	1,1804	4,95	494	0,9697	0,11	483	1,1549	7,23
1030	1,1963	5,57	524	0,9906	0,96	533	1,1916	9,32
1080	1,2079	5,46	554	1,0101	1,99	563	1,2111	9,86
1110	1,2145	5,22	584	1,0281	2,92			
			614	1,0451	3,88			
			644	1,0609	4,72			
			674	1,0756	5,50			
			704	1,0894	6,20			
			734	1,1022	6,91			
			764	1,1140	7,54			
			794	1,1252	8,07			
			820	1,1343	8,19			
			850	1,1440	8,39			

Tabela 5.12. Sistema 7, 8 e 9 - massas extraídas acumuladas calculadas e desvios para extração soja e hexano

Sistema 7			Sistema 8			Sistema 9		
Tempo (s)	Calculada (g)	Δ_{exp}	Tempo (s)	Calculada (g)	Δ_{exp}	Tempo (s)	Calculada (g)	Δ_{exp}
6	0,1192	43,06	9	0,2115	99,72	17	0,3892	59,78
66	0,6577	30,68	39	0,5746	71,05	47	0,6067	2,07
126	0,8229	6,50	69	0,7090	19,56	77	0,7423	9,70
186	0,9273	2,37	99	0,8176	2,28	107	0,8601	11,33
246	1,0052	5,57	129	0,9124	2,92	137	0,9632	10,50
306	1,0708	7,37	159	0,9951	4,29	167	1,0538	9,18
366	1,1284	8,02	189	1,0700	4,73	197	1,1347	7,32
426	1,1800	8,40	219	1,1373	4,61	227	1,2054	5,72
486	1,2283	7,60	249	1,1980	4,09	257	1,2681	3,95
546	1,2732	6,38	279	1,2528	3,31	287	1,3236	2,52
606	1,3145	5,20	309	1,3024	3,00	317	1,3729	1,29
666	1,3538	3,86	339	1,3468	2,59	347	1,4167	0,05
726	1,3905	2,79	369	1,3877	1,78	377	1,4559	1,08
786	1,4249	1,43	399	1,4248	0,94	407	1,4904	1,99
846	1,4566	0,05	429	1,4586	0,00	437	1,5210	2,75
906	1,4868	1,27	459	1,4893	0,91	467	1,5482	3,43
966	1,5150	2,56	489	1,5172	1,71	497	1,5723	3,98
1026	1,5411	3,78	519	1,5421	2,50	527	1,5937	4,45
1086	1,5659	4,94	549	1,5652	3,17	557	1,6128	4,84
1146	1,5891	6,05	579	1,5862	3,81	587	1,6299	5,19
1206	1,6105	7,11	609	1,6053	4,39	627	1,6494	5,51
1236	1,6209	6,72	639	1,6226	4,91	657	1,6624	5,39
1266	1,6309	6,92	679	1,6434	5,23			
			700	1,6532	5,08			

Tabela 5.13. Números adimensionais, coeficientes de transferência de massa e desvios (Δ)

Siste mas	Re	Sc	Sh	k_f	k_n	k_s^{extr}	k_s^{ench}	$\overline{\Delta_{exp}}$	$\overline{\Delta_{bm}}$
1	0,56±0,031	9984±567	35,67	4,61x10 ⁻⁴ ±1,2x10 ⁻⁶	2,59x10 ⁻⁵ ±6,6x10 ⁻⁸	0,30x10 ⁻⁴	1,96x10 ⁻⁵	2,29	0,11
2	0,69±0,057	7888±750	35,79	4,72 x10 ⁻⁴ ±2,1x10 ⁻⁶	2,64x10 ⁻⁵ ±1,2x10 ⁻⁷	0,50x10 ⁻⁴	3,02x10 ⁻⁵	7,60	0,11
3	0,78±0,12	7012±1510	36,90	4,95x10 ⁻⁴ ±5,0x10 ⁻⁶	2,69x10 ⁻⁵ ±2,8x10 ⁻⁷	1,08x10 ⁻⁴	8,59x10 ⁻⁵	3,83	0,90
4	1,41±0,039	932±30	29,81	6,32x10 ⁻⁴ ±2,5x10 ⁻⁶	4,24x10 ⁻⁵ ±1,7x10 ⁻⁷	0,96x10 ⁻⁴	1,57x10 ⁻¹	5,59	0,41
5	2,83±0,049	925±18	34,95	7,41x10 ⁻⁴ ±1,7x10 ⁻⁶	4,24x10 ⁻⁵ ±9,5x10 ⁻⁸	1,15x10 ⁻⁴	1,9x10 ⁻¹	10,82	0,43
6	4,24±0,072	927±18	44,11	9,35x10 ⁻⁴ ±1,9x10 ⁻⁶	4,24x10 ⁻⁵ ±7,9x10 ⁻⁸	1,54x10 ⁻⁴	2,19x10 ⁻¹	27,42	0,38
7	1,40±0,048	934±39	30,58	6,49x10 ⁻⁴ ±3,4x10 ⁻⁶	4,25x10 ⁻⁵ ±2,4x10 ⁻⁷	0,91x10 ⁻⁴	1,38x10 ⁻¹	7,77	0,43
8	2,81±0,076	933±29	34,15	7,25x10 ⁻⁴ ±2,7x10 ⁻⁶	4,25x10 ⁻⁵ ±1,6x10 ⁻⁷	1,67x10 ⁻⁴	1,36x10 ⁻¹	10,69	0,35
9	4,24±0,088	928±21	38,23	8,10x10 ⁻⁴ ±2,2x10 ⁻⁶	4,24x10 ⁻⁵ ±1,1x10 ⁻⁷	2,12x10 ⁻⁴	1,11x10 ⁻¹	7,36	0,41

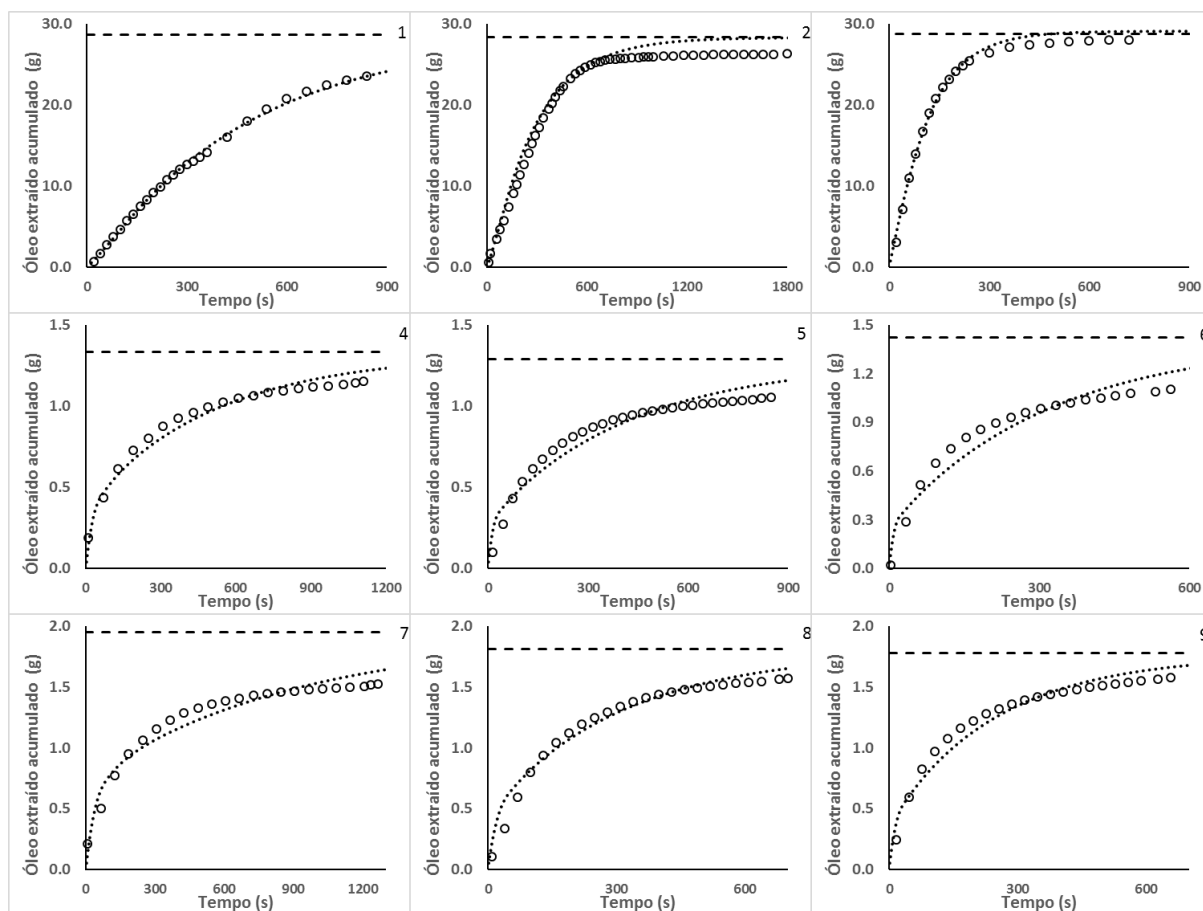


Figura 5.8. Gráficos da massa extraída acumulada para os sistemas de 1 a 9: (○) experimental, (....) calculado, (---) massa total de óleo disponível.

Já com relação aos valores dos k_s^{ench} apresentados na Tabela 5.13, pode-se observar valores crescentes para os sistemas envolvendo castanha-do-brasil e etanol (1, 2 e 3), demonstrando o efeito positivo da temperatura nos fenômenos de transferência de massa dentro da matriz sólida.

Na etapa de extração, propriamente dita, predominam os fenômenos difusionais, já que o óleo inicialmente disponível na superfície do material sólido já foi extraído. Para o conjunto de extrações envolvendo soja-hexano obtém-se valores médios para k_s^{extr} de $1,39 \times 10^{-4} \pm 4,29 \times 10^{-5}$ e para k_s^{ench} de $1,59 \times 10^{-1} \pm 3,61 \times 10^{-2}$. Em novas modelagens com a utilização desses valores médios para todos os sistemas soja e hexano o desvio percentual médio entre os dados experimentais e calculados ($\overline{\Delta}_{exp}$) passou de 10,88% para 15,39%.

5.7.4. Extração em coluna de leito fixo com recirculação total de miscela

As extrações em leito fixo só resultarão em misturas mais concentradas com outros arranjos operacionais, quais sejam, colunas sequenciais em contracorrente, ou a utilização de políticas de recirculação de miscela, entre outros. O desenvolvimento do modelo teve também o objetivo de estudar esses diferentes arranjos. Nesse sentido foram realizados experimentos

com a recirculação total da miscela para o sistema castanha-do-brasil e etanol a 70°C com proporções mássicas entre solvente e farinha de 2,5/1 e 1,5/1 e $Q = 0,50 \text{ cm}^3/\text{s}$, mesma vazão utilizado para o sistema 3. Na Tabela 5.14 são apresentados os resultados experimentais e calculados da massa extraída acumulada, da fração mássica de óleo da miscela no tanque de recepção e do rendimento de extração. Os valores calculados foram obtidos utilizando-se os parâmetros ajustados (k_s^{extr} e k_s^{ench}) para o sistema 3 (Tabela 5.13), o que possibilitou avaliar a qualidade de simulação do modelo proposto e dos parâmetros calculados.

Tabela 5.14. Extrações em coluna de leito fixo com recirculação de miscela: farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil e etanol à 70°C.

Sistema	Relação solvente-sólido	M_{oleo} extraída		Δ_{exp}	C		Δ_{exp}	Rendimento de extração (%)		Δ_{exp}
		Exper.	Calc.		Exper.	Calc.		Exper.	Calc.	
10	1,5/1	17,6949	21,0037	18,70	0,2835±0,0013	0,3477	22,64	61,45±0,22	72,94	18,69
11	2,5/1	21,2162	23,9929	13,09	0,1956±0,0008	0,2157	10,29	72,35±0,23	81,81	13,07

O dado experimental utilizado na definição do critério de convergência para determinação dos parâmetros de ajuste apresentados no item anterior foi a massa de óleo extraída acumulada. Exatamente para este critério os valores de desvio na simulação dos experimentos com recirculação (Δ_{exp}) foram inferiores a 20%, indicando o bom desempenho do modelo. De forma complementar foram comparados outros dois dados: a fração mássica da miscela no tanque de recepção, que equivale à fração mássica da região *bulk* (C) em qualquer posição da coluna ao se atingir o equilíbrio, e o rendimento de extração. Para os dois dados foram obtidos $\overline{\Delta_{exp}}$ inferiores a 20%, demonstrando a boa qualidade preditiva do modelo e dos parâmetros determinados.

5.7.5. Simulação de extrações com recirculação parcial de miscela

A partir da definição de taxa de recirculação de miscela (r), expressa na Eq. 5.40, e do arranjo operacional apresentado na Figura 5.9 foram realizadas simulações com o intuito de avaliar a influência da recirculação parcial de miscela no rendimento de extração e na concentração da miscela no tanque de recepção. Esse estudo inicial auxilia na indicação de possibilidades de arranjos operacionais que permitam aproximar os resultados obtidos em leito fixo do desempenho de extratores contínuos em contracorrente. No presente caso optou-se por considerar o tanque de recepção na mesma forma que este equipamento foi considerado nas simulações sem recirculação, ou seja, como um tanque de acúmulo da miscela que sai da coluna, sendo retirado dele parte da corrente que o alimenta (Q) na forma da corrente de recirculação (R). Isto significa que a concentração da miscela que é recirculada é exatamente igual à concentração da miscela presente no tanque a cada instante do tempo. Outra opção seria colocar

um separador adicional na saída do tanque, de forma que a corrente Q seria dividida entre uma parte R que seria dirigida ao misturador 4 e outra $(Q - R)$ que seria acumulada no tanque de recepção. Neste último caso a concentração da corrente de recirculação seria igual à concentração instantânea que deixa a coluna de extração. Note que em ambas as configurações o nível de líquido no tanque de acúmulo crescerá com um tempo em um valor correspondente à geração de miscela como produto da extração em uma taxa igual a $(Q-R)$, com as diferenças ocorrendo somente em função das concentrações das mistelas recirculada e acumulada.

$$r = R/Q$$

Eq.5.40

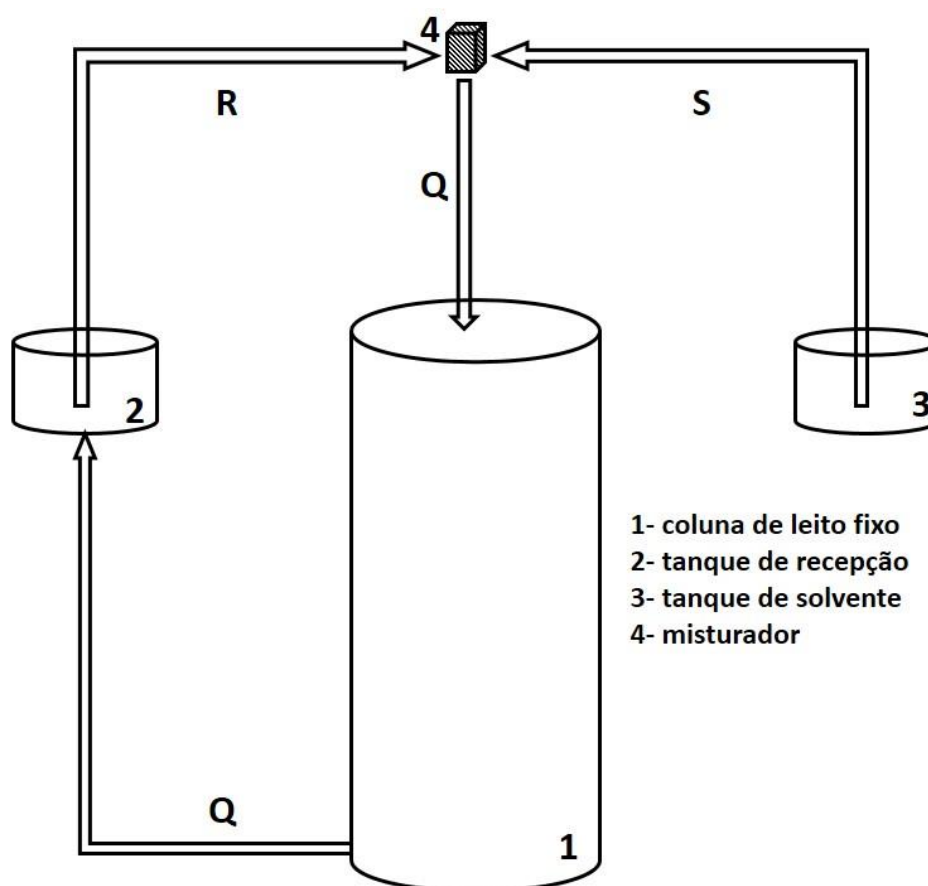


Figura 5.9. Esquema representativo do arranjo operacional com recirculação de miscela utilizado nas simulações.

No sentido de orientar e balizar os resultados foram realizadas as simulações com as mesmas condições operacionais utilizadas nos sistemas 3 e 10 (Tabela 5.4) para a extração de óleo de castanha-do-brasil com etanol, desconsiderando a etapa de descarga do leito. Desta forma, em situações extremas se apresentam as simulações da extração sem recirculação ($r = 0$) e outra com recirculação total de miscela ($r = 1$), simulações 1 e 4, respectivamente. Foram realizadas duas outras simulações com $r = 0,5$, sendo que a simulação 2 foi realizada com a mesma vazão total utilizada nos sistemas 3 e 10 ($Q = 0,50 \text{ cm}^3/\text{s}$) e a simulação 3 com

$Q = 1 \text{ cm}^3/\text{s}$. A opção operacional da simulação 3 implica que na recirculação a coluna opera com o dobro de vazão, porém a vazão de entrada de solvente novo e a vazão acumulada no tanque de recepção tem o mesmo valor que o da vazão total das outras simulações. Assim, enquanto na simulação 2 se produz continuamente metade ($Q - R = 0,25 \text{ cm}^3/\text{s}$) da vazão total de miscela da simulação 1, no caso da simulação 3 a quantidade produzida é exatamente igual à da vazão total da simulação 1 ($Q - R = 0,50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Os perfis de concentração da miscela no tanque de recepção e a variação do rendimento de extração com o tempo obtidos nas simulações estão apresentados nas Figuras 5.10 e 5.11. Com o intuito de buscar referenciais de rendimento de extração e concentração de miscela na saída do extrator, o trabalho de Almeida *et al* [19] apresentou dados industriais obtidos em extrator belt com recirculação de miscela para extração de óleo de soja utilizando hexano como solvente. As misturas na saída do extrator tinham concentrações na faixa entre 30 a 35% e com óleo residual na matriz sólida na faixa entre 0,40 a 0,70%, dependendo das condições operacionais.

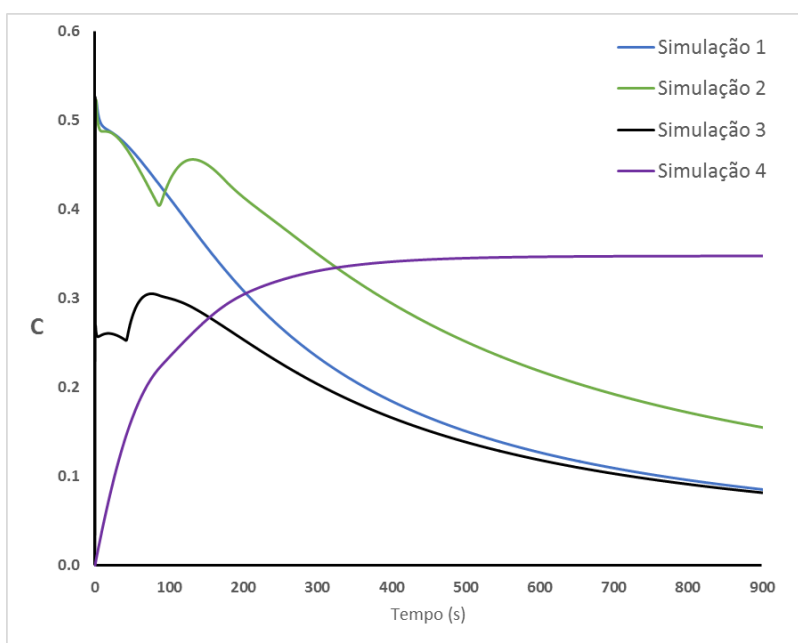


Figura 5.10. Simulações para extração do sistema castanha-do-brasil e etanol a 70°C com diferentes taxas de recirculação – perfis de concentração da miscela acumulada no tanque de recepção

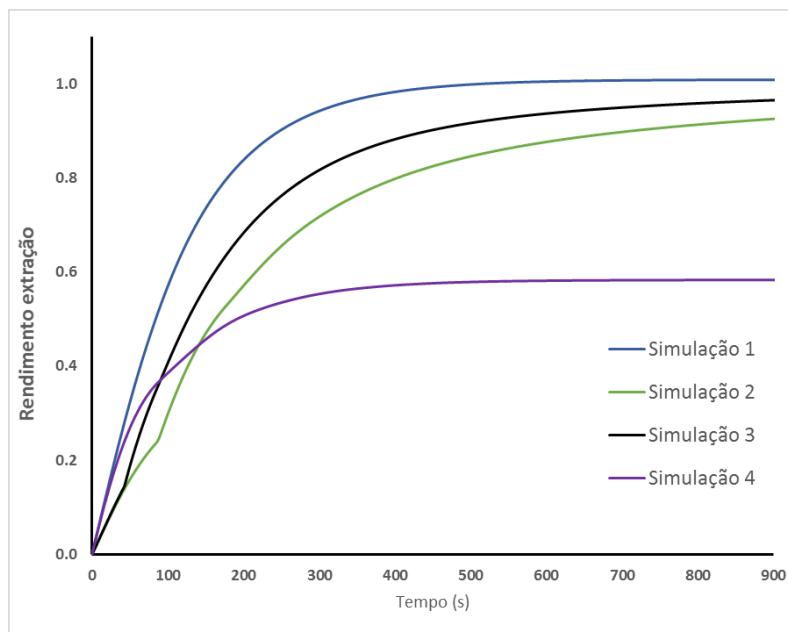


Figura 5.11. Simulações para extração do sistema castanha-do-brasil e etanol a 70°C com diferentes taxas de recirculação – rendimento de extração

Na simulação 1 ($r = 0$) em 450s o rendimento foi de 99,3%. Com essa referência de tempo de extração, a Tabela 5.15 apresenta os resultados de concentração de miscela e rendimento de extração para todas as simulações.

Tabela 5.15. Concentração de miscela, rendimento de extração e tempo de residência da miscela no interior do leito para simulações com diferentes taxas de recirculação e 450 s de tempo de processo.

Simulação	1	2	3	4
C	0,1663	0,2716	0,1514	0,3334
Rendimento (%)	99,3	82,5	90,2	57,6
t (s)	98,1	82,2	41,1	82,2

Com base nos resultados das Figuras 5.10 e 5.11 e da Tabela 5.15, nota-se que a simulação 3 não trouxe qualquer vantagem, com rendimento e concentração da miscela menores que o processo sem recirculação. Exceto pela vazão total e taxa de recirculação, as demais condições da simulação 3 são iguais aos dos outros casos. Desta forma, o principal efeito operacional é a redução do tempo de residência da miscela no interior do leito, o que deve ser a causa do pior desempenho. Tal efeito pode ser diminuído por modificações nas dimensões da coluna e, eventualmente, melhorar os resultados obtidos. Já a simulação 2 apresenta resultados promissores. Neste caso o tempo de residência foi preservado, mas a quantidade de miscela produzida foi menor. No entanto, a miscela obtida tem concentração aproximadamente 60 % maior que no caso da simulação 1 e rendimento de extração pouco acima de 80%.

Este resultado preliminar permite vislumbrar possibilidades de utilizar a recirculação como estratégia de obter misturas mais concentradas e com rendimentos elevados de extração, mas este tipo de alternativa exige investigações adicionais de políticas operacionais que aperfeiçoem o processo. Pode-se, por exemplo, testar alternativas do tipo da simulação 2, mas com interrupção do processo após certo tempo e seu reinício com novo solvente, de forma a garantir o esgotamento, do ponto de vista prático, da fase sólida. A mesma estratégia poderia ser testada para a recirculação total, ou seja, à medida que o equilíbrio fosse alcançado o processo seria interrompido e reiniciado com a alimentação de novo solvente, em uma sequência de extrações que também aproximasse a fase sólida do esgotamento total [41]. Por fim, estratégias mistas, que combinassem recirculação parcial e total ao longo de uma sequência de extrações, também seriam possíveis. Trata-se, no entanto, de todo um outro trabalho de pesquisa que ultrapassa o escopo da presente investigação. Vale, no entanto, ressaltar que os resultados indicam a possibilidade da utilização da modelagem proposta para a definição de políticas de recirculação que possam otimizar o rendimento simultaneamente à obtenção de misturas com concentrações que se aproximem dos valores obtidos para a extração industrial do sistema soja e hexano.

5.8. CONCLUSÕES

A modelagem matemática e a resolução numérica desenvolvidas neste trabalho conseguem fazer uma boa descrição da cinética, do rendimento de extração e dos perfis de concentração em colunas de leito fixo, em diferentes condições operacionais e para materiais porosos e não porosos. A utilização de um volume de controle móvel traz como vantagens a estabilidade numérica e a possibilidade de validação quantitativa do resultado obtido pela comparação do balanço de massa.

A opção pela utilização de dados disponíveis na literatura possibilita uma análise comparativa dos resultados obtidos pelos modelos propostos. Neste trabalho foram utilizados dados do trabalho de Cerutti, De Souza e Ulson [25] que empregaram a modelagem proposta por Majumdar, Samanta e Sengupta [20] em extrações de óleo de soja com hexano. Os resultados apresentados pelos autores indicam uma tendência de aumento do desvio entre o pontos experimentais e médios com o aumento do tempo, já que a curva de extração calculada está abaixo da curva experimental, com tendência do processo de extração terminar antes de ocorrer o esgotamento experimental do óleo disponível na matriz sólida. No modelo proposto neste trabalho, além de se garantir a manutenção do balanço de massa global do processo,

obtiveram-se desvios menores entre os dados experimentais e calculados. Adicionalmente, foi incorporada a etapa de enchimento e duas vias simultâneas de transferência de massa, da fase sólida propriamente dita diretamente para a fase bulk e daquela para a fase poro da partícula e desta última para a fase bulk, tornando viável a modelagem e simulação de processos de extração de matrizes sólidas com diferentes pré-tratamentos. De fato, é importante destacar no modelo proposto neste trabalho sua busca por uma maior proximidade com a realidade física, já que as partículas de materiais orgânicos, como as farinhas, pellets e laminados de sementes oleaginosas, são de alta complexidade, ocorrendo simultaneamente as difusões intrasólido e intraporo e a transferência de massa em torno das partículas.

De forma genérica, a utilização de uma etapa de enchimento com um parâmetro ajustável independente possibilita avaliar melhor a importância relativa dos processos difusionais e de lavagem durante a etapa inicial de contato sólido-solvente, identificando a relevância de cada um nos diferentes tipos de matéria-prima. O uso do modelo pode ser estendido para a avaliação e otimização de diferentes arranjos operacionais de colunas empacotadas, como colunas em série, com ou sem recirculação parcial ou total da fase líquida.

5.9. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Cooperativa dos Agricultores do Vale do Amanhecer - Coopavam (Juruena/MT. Brasil) pela gentileza de disponibilizar a farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil. Agradecemos também o Laboratório de Processos de Engenharia através do projeto FAPESP 2009/50593-2 pela suporte na utilização de equipamentos. Este trabalho contou com apoio da FAPESP (2014/21252-0, 2016/10636-8), do CNPq (406856/2013-3, 305870/2014-9, 309780/2014-4) e da CAPES (PROEX - 2952/2011). Sampaio Neto agradece a Universidade Federal de Mato Grosso e a CAPES pela bolsa de estudo através do programa pró-doutoral.

5.10. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Bernardini, Batch and continuous solvent extraction, J. Am. Oil Chem. Soc. 53 (1976) 275–278. doi:10.1007/BF02605700.
- [2] S.X. Liu, P.K. Mamidipally, Quality comparison of rice bran oil extracted with d - limonene and hexane, Cereal Chem. 82 (2015) 209–215. doi:10.1094/CC-82-0209.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency, Toxicological review of n-hexane: in support of

- summary information on the integrated risk information system (IRIS), Washington, DC, 2005. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0486tr.pdf.
- [4] L.A. Johnson, E.W. Lusas, Comparison of alternative solvents for oils extraction, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (1983) 229–242. doi:10.1007/BF02543490.
 - [5] A.G. Sicaire, M. Vian, F. Fine, F. Joffre, P. Carré, S. Tostain, F. Chemat, Alternative bio-based solvents for extraction of fat and oils: Solubility prediction, global yield, extraction kinetics, chemical composition and cost of manufacturing, *Int. J. Mol. Sci.* (2015). doi:10.3390/ijms16048430.
 - [6] Y. Li, F. Fine, A.S. Fabiano-Tixier, M. Abert-Vian, P. Carre, X. Pages, F. Chemat, Evaluation of alternative solvents for improvement of oil extraction from rapeseeds, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 242–251. doi:10.1016/j.crci.2013.09.002.
 - [7] S.P.J. Kumar, S.R. Prasad, R. Banerjee, D.K. Agarwal, K.S. Kulkarni, K. V. Ramesh, Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds, *Chem. Cent. J.* 11 (2017). doi:10.1186/s13065-017-0238-8.
 - [8] R.A. Moreau, Corn Oil, in: F. Shahidi (Ed.), *Bailey's Ind. Oil Fat Prod.*, 6th ed., Wiley, New Jersey, 2005: pp. 149–172.
 - [9] C.H. Chan, R. Yusoff, G.C. Ngoh, Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1169–1186. doi:10.1016/j.cherd.2013.10.001.
 - [10] J.T. Chien, J.E. Hoff, M.J. Lee, H.M. Lin, Y.J. Chen, L.F. Chen, Oil extraction of dried ground corn with ethanol, *Chem. Eng. J.* 43 (1990) B103–B113.
 - [11] J.A.M. Spaninks, S. Bruin, Mathematical simulation of the performance of solid liquid extractors—II, *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 207–215. doi:10.1016/0009-2509(79)87006-2.
 - [12] J.A.M. Spaninks, S. Bruin, Mathematical simulation of the performance of the solid liquid extractors—I, *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 199–205. doi:10.1016/0009-2509(79)87005-0.
 - [13] G. Karnofsky, Design of oilseed extractors I. Oil extraction, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63

- (1986) 1011–1016. doi:10.1007/BF02673788.
- [14] G. Karnofsky, Design of oilseed extractors I. Oil extraction (supplement), *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64 (1987) 1533–1536. doi:10.1007/BF02609361.
 - [15] G. Abraham, R.J. Hron, S.P. Koltun, Modeling the solvent extraction of oilseeds, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65 (1988) 129–135. doi:10.1007/BF02542564.
 - [16] V.G. Krioukov, R.L. Iskhakova, Numerical research of the steady-state regimes of the extractor “crown-model,” in: *An. 22º Iber. Latin-American Congr. Comput. Methods Engeneering*, Campinas,SP, 2001.
 - [17] G.O. Veloso, V.G. Krioukov, H.A. Vielmo, Mathematical modeling of vegetable oil extraction in a counter-current crossed flow horizontal extractor, *J. Food Eng.* 66 (2005) 477–486. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.04.019.
 - [18] M.E. Carrin, G.H. Crapiste, Mathematical modeling of vegetable oil-solvent extraction in a multistage horizontal extractor, *J. Food Eng.* 85 (2008) 418–425. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.08.003.
 - [19] R.L. Almeida, M.A.S.S. Ravagnani, A.N. Modenes, Soybean oil extraction in belt extractors with miscella recirculation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 49 (2010) 996–1005. doi:10.1016/j.cep.2010.07.002.
 - [20] G.C. Majumdar, A.N. Samanta, S.P. Sengupta, Modeling solvent extraction of vegetable oil in a packed bed, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 971–979. doi:10.1007/BF02660708.
 - [21] N. Wakao, T. Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 1375–1384. doi:10.1016/0009-2509(78)85120-3.
 - [22] H. Sovová, Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-I. Modelling of extraction curves, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 409–414. doi:10.1016/0009-2509(94)87012-8.
 - [23] G. Karnofsky, The theory of solvent extraction, *JAOCS*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* *Am. Oil Chem. Soc.* (1949) 564–569.

- [24] E. Glueckauf, J.I. Coates, The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, *J. Chem. Soc.* (1947) 1315–1321. doi:10.1039/jr9470001315.
- [25] L.M.M.N. Cerutti, A.A. Ulson de Souza, S.M. de A. Guelli Ulson de Souza, Solvent extraction of vegetable oils : Numerical and experimental study, *Food Bioprod. Process.* 90 (2012) 199–204. doi:10.1016/j.fbp.2011.03.002.
- [26] G.C. Thomas, V.G. Krioukov, H.A. Vielmo, Simulation of vegetable oil extraction in counter-current crossed flows using the artificial neural network, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 44 (2005) 579–590. doi:10.1016/j.cep.2004.06.013.
- [27] P.N. Dwivedi, S.N. Upadhyay, Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 157–165. doi:10.1021/i260062a001.
- [28] D.J. Gunn, Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds, *Int. J. Heat Mass Transf.* 21 (1978) 467–476. doi:10.1016/0017-9310(78)90080-7.
- [29] P.A. Nelson, T.R. Galloway, Particle-to-fluid heat and mass transfer in dense systems of fine particles, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 1–6. doi:10.1016/0009-2509(75)85109-8.
- [30] H. Ohashi, T. Sugawara, K. Kikuchi, H. Konno, Correlation of liquid-side mass transfer coefficient for single particles and fixed beds., *J. Chem. Eng. Japan.* 14 (1981) 433–438. https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcej1968/14/6/14_6_433/_pdf.
- [31] E.J. Wilson, C.J. Geankoplis, Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 9–14. doi:10.1021/i160017a002.
- [32] R. Treybal, *Mass-transfer operations*, 3^a, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [33] H.F. Johnstone, I.H. Spoor, W.H. Goss, Properties of soybean oil-solvent mixtures, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 832–835. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50366a020>.
- [34] P.E. Liley, G.H. Thomsom, D.G. Friend, T.E. Daubert, E. Buck, Physical and Chemical Data, in: R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney (Eds.), *Perry's Chem. Eng. Handb.*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1999: pp. 2–374.
- [35] G. Sanaïotti, Drop population balances and mass transfer in rotating disc columns

applied to vegetable oils deacidification, University of Campinas, 2010.

- [36] M.A. Siddiqi, K. Lucas, Correlations for prediction of diffusion in liquids, *Can. J. Chem. Eng.* 64 (1986) 839–843. doi:10.1002/cjce.5450640519.
- [37] N. Umesi, R.P. Danner, Predicting diffusion coefficients in nonpolar solvents, *Ind. Eng. Che. Process Des. Dev.* 20 (1981) 662–665. doi:10.1021/i200015a014.
- [38] AOCS, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 6th ed., AOCS Press, Champaign, IL, 2009.
- [39] O.Z. Sampaio Neto, E.A.C. Batista, A.J. de A. Meirelles, The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil, *J. Clean. Prod.* 180 (2018) 866–875. doi:10.1016/j.jclepro.2018.01.149.
- [40] M.L.M. Navarro, Estudo da transferência de massa no processo de extração com solvente de óleos vegetais em coluna de leito fixo, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/82667>.
- [41] F.A. Escobedo, Study of solid-liquid extractions in a batch equipment, *Chem. Eng. Comun.* 167 (1998) 73–86.

CAPÍTULO 6. DISCUSSÃO GERAL

6.1. DISCUSSÃO GERAL

O aquecimento global e as mudanças climáticas desafiam a sociedade para a construção de um novo modelo de desenvolvimento econômico, social e ambiental. Apesar do significativo avanço científico e tecnológico na busca de soluções que possibilitem a mitigação ou adaptação a essas mudanças, existem outros aspectos a se considerar. Bradshaw e Borchers (2000), Cornell *et al.* (2013), Laniak *et al.* (2013), entre outros, destacaram a existência de uma lacuna entre ciência e política, além da falta de mecanismos para criar uma ponte entre o conhecimento científico e sua aplicação pelos tomadores de decisão na sociedade. Esses autores enfatizam a importância de desenvolver novas tecnologias e abordagens que integrem as ações de cidadãos, políticos e cientistas na tomada de decisões. Programas globais como o Future Earth (Van der Hel, 2016) e, no Brasil, como o BIOEN-FAPESP, procuram cobrir essa lacuna, estimulando e articulando atividades de pesquisa e desenvolvimento na área de bioenergia e na busca de alternativas para a substituição dos combustíveis e materiais de origem fóssil.

Fazendo um pequeno recorte desse contexto, tendo de um lado cooperativas e associações que atuam no extrativismo de produtos florestais não madeireiros e que integram atividade econômica e desenvolvimento econômico e social e, do outro lado, mercados que demandam volumes crescentes desses produtos, esta tese de doutorado buscou contribuir para o desenvolvimento de um equipamento multiuso para a extração de óleos vegetais da biodiversidade brasileira utilizando etanol como solvente e com aplicação potencial na atividade de produção daquelas associações e cooperativas. A opção pelo tema está fortemente ligada às atividades de pesquisa e extensão universitária desenvolvidas pelo autor junto a essas cooperativas e associações.

O Capítulo 2 desta tese buscou lançar um olhar para o tema da cadeia produtiva da sociobiodiversidade brasileira, destacando o importante papel que os óleos vegetais podem desempenhar no seu desenvolvimento, com principal destaque para os óleos de castanha-do-brasil e babaçu. O artigo aponta para a necessidade de ações intersetoriais e de desenvolvimento científico e tecnológico que valorizem os seus produtos, tendo como estratégia de desenvolvimento a implantação de unidades extrativistas multipropósito a partir da extração de óleos vegetais.

Nesse cenário, fica claro a necessidade de desenvolvimento de um processo que se encaixe nas demandas mercadológicas, de baixo custo, simplicidade operacional e que possibilite aumentar o rendimento de extração dos óleos vegetais. À vista disso, optou-se pela extração com etanol em coluna de leito fixo.

Os capítulos 3 e 4 foram dedicados à determinação de importantes parâmetros relacionados a esse processo. Para analisar o comportamento do sistema óleo-etanol em fase líquida foram determinadas as solubilidades mútuas entre o etanol e os óleos, castanha-do-brasil e babaçu, com suas respectivas modelagens termodinâmicas, realizadas a partir de resultados experimentais de equilíbrio líquido-líquido. Para investigar o comportamento do sistema sólido-líquido foram determinados os coeficientes de partição e os índices de retenção através de experimentos de equilíbrio sólido-líquido. O cruzamento dessas informações tem como objetivo fornecer indicativos de possíveis limitações do uso de etanol, a influência da água na solubilidade do óleo no solvente ou mesmo informações relevantes para as etapas posteriores de dessolventização da mistura.

Além do importante papel que os óleos de castanha-do-brasil e de babaçu desempenham na cadeia produtiva da biodiversidade, vale destacar suas diferenças que possibilitaram a ampliação do estudo. Essas diferenças referem-se aos tipos de óleos e das tortas pós-prensagem mecânica, também denominadas farinhas semidesengorduradas. O óleo de castanha-do-brasil é rico em ácidos graxos insaturados enquanto o óleo de babaçu é rico em saturados. Outra diferença foi o teor de ácidos graxos livres (AGL) dos óleos enviados pelas cooperativas, sendo maior para o óleo de babaçu. As diferenças entre as farinhas estão apresentadas na Tabela 6.1. Esses dados, quando cruzados com os teores de óleo nas farinhas, podem indicar que o maior rendimento de extração obtido na prensagem da amêndoa do babaçu em relação a da castanha-do-brasil, resultou em uma farinha com menor teor de óleo. Porém, o óleo, mesmo sendo mais estável, apresentou maior teor de ácidos graxos livres. Essas diferenciações possibilitaram uma comparação mais ampla entre os resultados dos dois trabalhos.

Tabela 6.1. Comparação entre óleos e farinhas de castanha-do-brasil e Babaçu.

	Farinhas semidesengorduradas				Óleos	
	$w_{\text{óleo}}$	$w_{\text{água}}$	d_p (μm)	ε_p	Índice de Iodo	Acidez
Castanha-do-brasil	0,5664	0,0385	384,29	0,030	97,1	0,0071
Babaçu	0,1145	0,0694	662,72	0,024	7,0	0,0188

A acidez foi mensurada em fração mássica.

Os resultados de equilíbrio líquido-líquido foram bem descritos com a utilização do modelo NRTL. Os resultados apresentados na Tabela 6.2 indicam que, do ponto de vista da solubilidade do óleo no solvente, pode-se obter misturas com concentrações não muito distantes das encontradas em processos de extração que utilizam hexano como solvente. Por outro lado, a solubilidade do óleo de babaçu em etanol é maior quando comparada a do óleo de castanha-

do-brasil, devido a sua maior composição em triacilgliceróis de cadeia curta, portanto, com possibilidade de que as concentrações de suas misturas sejam mais elevadas.

Tabela 6.2. Misturas com os maiores teores de óleo obtidas nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido.

Óleo de babaçu				Óleo de castanha-do-brasil			
T (°C)	Fase alcoólica (FA)			T (°C)	Fase alcoólica (FA)		
	w_1	w_2	w_3		w_1	w_2	w_3
25	0,2718	0,7262	0,0020	60	0,2152	0,7830	0,0018
45	0,2645	0,7188	0,0167	70	0,2179	0,7733	0,0088

1- óleo; 2- etanol; 3- água; w =fração mássica

A Figura 6.1 apresenta os diferentes comportamentos para rendimento de extração de óleo para os sistemas sólido-líquido estudados. O sistema farinha de castanha-do-brasil e etanol, caracterizado comparativamente pelo maior teor de lipídeos, menor umidade na farinha e maiores valores de temperatura, apresenta duas etapas distintas de extração, mas sempre com rendimento decrescente com o aumento da relação sólido-solvente (Figura 6.1A). Já o sistema farinha de babaçu e etanol apresenta um comportamento diferente, com certa estabilidade do rendimento com o aumento da relação sólido-solvente. Ainda na Figura 6.1 observa-se outra importante diferença relacionada aos valores de rendimento alcançados. Enquanto para os sistemas com castanha-do-brasil o rendimento de extração varia de 22 a 100%, aproximadamente, para os sistemas com babaçu a variação restringe-se à faixa entre 57 e 74 %, aproximadamente, tendo a variação no caso do último sistema sido motivada principalmente pela mudança de temperatura.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido, apresentados na Tabela 6.2, indicam uma maior solubilidade do óleo de babaçu em relação ao óleo de castanha-do-brasil, como era esperado pela sua composição em ácidos graxos saturados de cadeia curta. Portanto, os resultados de rendimento apresentados na Figura 6.1 sugerem uma possível interferência da fase sólida somada à presença de água. Desta forma pode-se supor que rendimentos próximos a 100 % para a extração do óleo de babaçu poderão ser obtidos com o uso de temperaturas mais elevadas. Tendo como base os dados de equilíbrio líquido-líquido, uma elevação ainda maior da temperatura para o emprego de etanol como solvente não seria necessária, mas a dificuldade de se obter rendimentos de extração maiores mesmo com emprego de quantidades altas de solvente sugere que outros componentes eventualmente extraídos e um maior efeito de adsorção causado pela fase sólida pode ter limitado este rendimento.

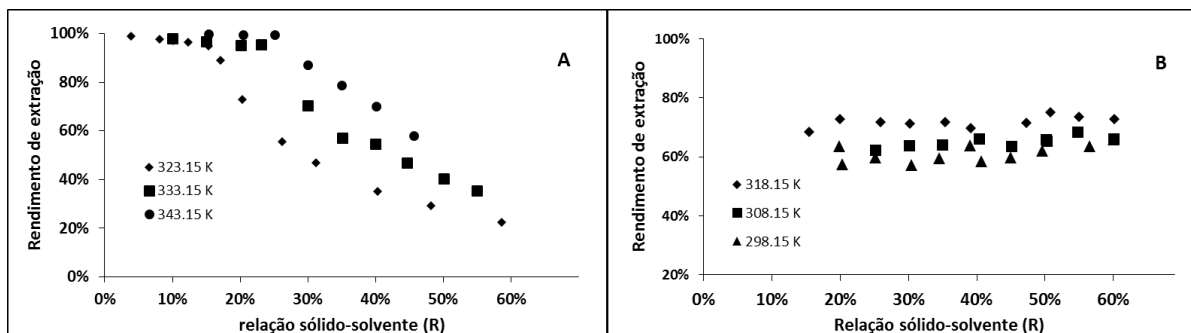


Figura 6.1. Diferença de comportamentos de rendimento de extração de óleo: A- sistemas farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil – etanol; B –sistemas farinha semidesengordurada de babaçu – etanol.

Esta avaliação do comportamento pode ser complementada com a análise dos valores de retenção apresentados nas Tabelas 6.3 e 6.4. Para a castanha-do-brasil, Tabela 6.3, observa-se um valor ao redor de 3, o que significa que a massa de solução líquida (óleo + etanol + água) adsorvida é três vezes maior que a massa de sólidos inertes. No caso do babaçu, Tabela 6.4, pode-se observar comportamento contrário, os valores de retenção são menores que a unidade, ou seja, a quantidade de solução líquida adsorvida é menor do que a de sólidos inertes. Isto representa uma vantagem, porque menores quantidades de solvente precisariam ser evaporadas da fase sólida para a sua recuperação.

Por outro lado, é importante analisar a composição dessa solução adsorvida no sólido inerte para saber se ocorre adsorção preferencial ou não. Vale lembrar que adsorção não-preferencial significa que as composições das soluções líquidas na fase extrato e na fase refinado (em base livre de sólido inerte) são iguais e, portanto, não há fracionamento entre as soluções líquidas das fases extrato e refinado. Para isso, pode-se observar nas Tabelas 6.3 e 6.4 que os valores das composições em óleo na fase extrato (w_1^{FE}) são menores que os da fase refinado em base livre de sólido inerte ($w_1^{FR,*}$), indicando que há adsorção preferencial. Para o babaçu, os valores de w_1^{FE} são muito menores que $w_1^{FR,*}$, representando uma forte partição do óleo entre as fases com preferência pela fase sólida e uma dificuldade de extrair o óleo com etanol.

Ainda, se o coeficiente de partição do óleo em base livre de inerte é definido como a razão entre a sua composição na fase extrato (w_1^{FE}) e a sua composição na fase refinado em base livre de inerte ($w_1^{FR,*}$), os valores de coeficiente de partição para os casos estudados são menores que a unidade. Para a castanha-do-brasil, pode-se observar que a composição em óleo em base livre de sólido inerte na fase refinado ($w_1^{FR,*}$) aumenta com o aumento da relação sólido-solvente (R), enquanto que a composição em óleo na fase extrato varia muito pouco, e com isso, os valores de coeficiente de partição do óleo se reduzem bastante. Isso representa

que, aumentando a relação sólido-solvente (R), o óleo tende a ficar mais retido na fase refinado e, com isso, varia pouco a composição em óleo na miscela. Por outro lado, para o babaçu, a composição em óleo em base livre de sólido inerte na fase refinado ($w_1^{FR,*}$) aumenta pouco com o aumento da relação sólido-solvente (R), enquanto que a composição em óleo na fase extrato (w_1^{FE}) aumenta significativamente, e com isso, os valores de coeficiente de partição do óleo aumentam. Isto indica que o óleo está tendendo para a fase extrato, um comportamento que é o desejado, porém em frações mássicas ainda baixas, inferiores a 0,04.

Tabela 6.3. Equilíbrio sólido-líquido farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil – etanol anidro

T (°C)	R (%)	Fase extrato (FE)				Fase refinado (FR)			Retenção (kg solução / kg inerte)	Coeficiente de partição do óleo em base livre de inerte
		w_1^{FE}	w_2^{FE}	w_3^{FE}	w_1^{FR}	$w_2^{FR} + w_3^{FR}$	w_4^{FR}	$w_1^{FR,*a}$		
50	21,32	0,0966	0,8928	0,0106	0,1484	0,6239	0,2277	0,1922	3,3917	0,5029
	42,34	0,0954	0,8897	0,0149	0,2861	0,5039	0,2100	0,3622	3,7619	0,2634
60	20,95	0,1042	0,8847	0,0111	0,0819	0,6550	0,2631	0,1111	2,8008	0,9379
	42,49	0,1143	0,8691	0,0166	0,2337	0,5143	0,2520	0,3124	2,9683	0,3659

1. óleo; 2. etanol anidro; 3. água; 4. material sólido inerte; ^a fração mássica de óleo na fase refinado em base livre de sólido inerte.

Tabela 6.4. Equilíbrio sólido-líquido farinha semidesengordurada de babaçu – etanol anidro

T (°C)	R (%)	Fase extrato (FE)				Fase refinado (FR)			Retenção (kg solução / kg inerte)	Coeficiente de partição do óleo em base livre de inerte
		w_1^{FE}	w_2^{FE}	w_3^{FE}	w_1^{FR}	$w_2^{FR} + w_3^{FR}$	w_4^{FR}	$w_1^{FR,*}$		
25	19,87	0,0141	0,9754	0,0105	0,0347	0,3885	0,5768	0,0820	0,7337	0,1677
	39,02	0,0273	0,9556	0,0171	0,0403	0,3516	0,6081	0,1029	0,6442	0,2656
35	20,19	0,0148	0,9739	0,0113	0,0331	0,4064	0,5605	0,0753	0,7841	0,1965
	50,11	0,0357	0,9427	0,0216	0,0400	0,3908	0,5692	0,0929	0,7569	0,3847
45	19,00	0,0146	0,9746	0,0108	0,0312	0,3833	0,5855	0,0753	0,7079	0,1939
	40,84	0,0307	0,9495	0,0198	0,0369	0,3719	0,5912	0,0903	0,6915	0,3400

1. óleo; 2. etanol anidro; 3. água; 4. material sólido inerte; ^a fração mássica de óleo na fase refinado em base livre de sólido inerte.

Os experimentos realizados em leito fixo com recirculação total de miscela também criaram condições similares às do equilíbrio sólido-líquido em batelada. Esse fato possibilita uma comparação entre os resultados. Para isso, nos experimentos conduzidos em coluna foram realizadas análises para determinação da composição do extrato e do refinado, usando a mesma metodologia. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.5 para as extrações realizadas com farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil e etanol anidro e na Tabela 6.6 para a extração realizada com farinha semidesengordurada de babaçu e etanol anidro.

Enquanto para o sistema farinha de babaçu – etanol anidro os resultados obtidos nos experimentos de equilíbrio em batelada e em coluna com recirculação tiveram comportamentos semelhantes (Tabelas 6.4 e 6.6), destaca-se para o sistema farinha de castanha-do-brasil – etanol anidro a diferença entre as frações mássicas de óleo obtidas na fase extrato (Tabelas 6.3 e 6.5)

e o coeficiente de partição do óleo em base livre de inerte. No experimento em coluna com recirculação obteve-se a fração mássica de 0,2835, quando utilizada relação sólido-solvente próxima a 67 %, isto é, 1/1,5. Esse valor obtido é significativamente superior ao valor obtido em extração em batelada, apresentado no Capítulo 3, que alcançou valor máximo de 0,1340 (Tabela 3.8). Uma possível explicação é a ocorrência do fenômeno de histerese para o processo de extração de óleo da matriz sólida, já que para os experimentos em batelada todo o material sólido-líquido está em contato constante com o líquido e em permanente agitação, enquanto nos experimentos em coluna o sólido sofre um processo inicial de lavagem com solvente puro, acompanhado de uma extração posterior com solução já contendo óleo à medida que se promove a recirculação de miscela com certa concentração de soluto. A agitação no caso dos experimentos realizados em batelada pode tanto desmanchar aglomerados de partículas sólidas como, eventualmente, contribuir para sua redução de tamanho, elevando assim a área disponível para adsorção de solução. Por outro lado, no caso do escoamento em leito fixo, parte da área sólida disponível pode não estar exposta para adsorção de solução. O fato é que o tipo de forma selecionada para a extração afetou de forma decisiva as concentrações finais alcançadas, sugerindo que o problema associado à concentração final da miscela pode estar mais associado à interação da fase líquida com a sólida do que à solubilidade do óleo no solvente. De toda forma, trata-se de um tópico que requer investigações adicionais para um melhor entendimento do papel que desempenham a adsorção de solução à fase sólida e da solubilidade dos compostos graxos na fase líquida.

Ainda analisando a extração de óleo de castanha-do-brasil, a proximidade entre os valores de composição em óleo na fase extrato (w_1^{FE}) e na fase refinado em base livre de sólido inerte ($w_1^{FR,*}$) indica que, no caso dos experimentos realizados com recirculação, não ocorre adsorção preferencial. Já para o babaçu não se pode dizer o mesmo: a composição em óleo na fase refinado, em base livre de sólido inerte ($w_1^{FR,*}$), é maior do que na fase extrato (w_1^{FE}), apresentando valores similares aos observados no experimentos em batelada.

Apesar dos resultados apresentados, principalmente os da castanha-do-brasil, indicarem possibilidades de desenvolvimento de arranjos operacionais que permitam a obtenção de misturas concentradas com maiores rendimentos de extração, esses resultados reforçam a necessidade de estudos que procurem identificar melhor os efeitos provocados pela presença da matriz sólida na extração.

Tabela 6.5. Extração em coluna com recirculação de miscela: farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil e etanol anidro.

T (°C)	R (%)	Fase extrato (FE)				Fase Refinado (FR)			Retenção (kg solução / kg inerte)	Coeficiente de partição do óleo em base livre de inerte
		w_1^{FE}	w_2^{FE}	w_3^{FE}	w_1^{FR}	$w_2^{FR} + w_3^{FR}$	w_4^{FR}	$w_1^{FR,a}$		
70	40,01	0,1956	0,8003	0,0041	0,1280	0,5491	0,3229	0,1890	2,0969	1,0349
	66,65	0,2835	0,7110	0,0055	0,1834	0,4846	0,3320	0,2746	2,0120	1,0328

1. óleo; 2. etanol anidro; 3. água; 4. material sólido inerte; ^a fração molar de óleo na fase refinado em base livre de sólido inerte.

Tabela 6.6. Extração em coluna com recirculação de miscela: farinha de babaçu e etanol anidro.

T (°C)	R (%)	Fase Extrato (FE)				Fase Refinado (FR)			Retenção (kg solução / kg inerte)	Coeficiente de partição do óleo em base livre de inerte
		w_1^{FE}	w_2^{FE}	w_3^{FE}	w_1^{FR}	$w_2^{FR} + w_3^{FR}$	w_4^{FR}	$w_1^{FR,a}$		
45	68,08	0,0414	0,9430	0,0156	0,0420	0,2847	0,6733	0,1286	0,4852	0,3219

1. óleo; 2. etanol anidro; 3. água; 4. material sólido inerte; ^a fração molar de óleo na fase refinado em base livre de sólido inerte.

Por sua vez, o capítulo 5 foi dedicado ao desenvolvimento de um modelo matemático que possibilitasse o estudo de possíveis arranjos operacionais com rendimento de extração e concentração de miscela próximos aos valores obtidos em processos convencionais da indústria de óleos vegetais, visto que modelos matemáticos são ferramentas importantes para ampliar a escala de processos desenvolvidos ao nível laboratorial para a escala industrial, para fazer estimativas de desempenho de processos e equipamentos e para auxiliar no projeto de equipamentos de processamento. A existência na literatura de um modelo matemático para a extração de óleos vegetais em colunas de leito fixo, apresentado por Majumdar, Samanta e Sengupta (1995) e utilizado por Navarro (2003) em sua dissertação, motivou o desenvolvimento de uma resolução numérica, utilizando o método das diferenças finitas com o uso do software Matlab R2015a (The MathWorks Inc., 2015).

A revisão da literatura possibilitou tanto um aprofundamento teórico do modelo matemático produzido, quanto uma avaliação pormenorizada dos resultados apresentados, particularmente do trabalho publicado por Cerutti, Ulson de Souza e Guelli Ulson de Souza (2012). Destaca-se como principais conclusões a existência de algumas lacunas na modelagem matemática proposta, discutidas no Capítulo 1, com destaque para a diferenciação entre partículas porosas e não porosas. Adicionalmente, a modelagem proposta na literatura, especialmente na forma desenvolvida por Cerutti, Ulson de Souza e Guelli Ulson de Souza, (2012), sugere uma tendência ao esgotamento da extração de óleo para valores de massas extraídas menores do que a disponibilidade na matriz sólida, aspecto de difícil explicação considerando a alimentação contínua de solvente puro. De fato, no trabalho de Cerutti, Ulson de Souza e Guelli Ulson de Souza (2012) a massa extraída de óleo se aproxima, ao final do

processo, de 0,8 g, enquanto os dados experimentais apresentam uma curva ainda crescente, já que a massa de óleo inicial disponível para a extração era de 1,2895 g.

Indo além, foram analisados outros modelos matemáticos, utilizados para simulação de diferentes tipos de extratores de óleo vegetais, que foram propostos posteriormente, mas também inspirados no trabalho de Majumdar, Samanta e Sengupta (1995). Pode-se citar os trabalhos desenvolvidos por Almeida, Ravagnani e Modenes (2010), Thomas, Krioukov e Vielmo (2005) e Veloso, Krioukov e Vielmo (2005). Esses modelos também mantêm a exclusividade da transferência de massa pelos poros da partícula. Já Krioukov e Iskhakova (2001) incluíram no modelo uma equação para a região sólida e introduziram a resistência à transferência de massa na região poro, definindo uma constante de extração do óleo da fase sólida à fase poro como um parâmetro real do extrator. Por sua vez, Carrin e Crapiste (2008), também inspirados no modelo de Majumdar *et al*, acrescentaram o fluxo difusivo do óleo que sai da matriz sólida proposto por Wakao e Kagei (1982). Para isso determinaram experimentalmente valores de difusividade para as diferentes etapas de extração. Apesar de ser um modelo mais sofisticado e com maior proximidade da realidade física, o modelo ainda fica restrito a partículas porosas, assim como os anteriores. Neste modelo os grânulos são formados por partículas sólidas menores que se juntam para formarem matrizes porosas, como os pellets de soja ou milho, situação física que não está presente nas farinhas semidesengorduradas de castanha-do-brasil ou de babaçu.

Estas observações motivaram alterações do modelo existente, as quais geraram novos modelos que evoluíram até a proposição final apresentada no Capítulo 5 deste trabalho. Entre as alterações realizadas destacam-se:

- ✓ estabelecimento da condição inicial a partir de um processo iterativo para distribuição da massa de óleo entre as regiões poro e sólida, tendo como proporcionalidade a constante de equilíbrio (k_e);
- ✓ atualização das concentrações de equilíbrio entre as regiões sólida e poro a cada passo no tempo, ponderadas de acordo com a constante de equilíbrio (k_e);
- ✓ inclusão do coeficiente de transferência de massa na região poro;
- ✓ inclusão da razão de concentrações de equilíbrio na interface sólido-líquido e da concentração média na fase sólida (*linear driving force model*);
- ✓ desenvolvimento de modelos para a etapa de enchimento;
- ✓ inclusão do coeficiente de transferência de massa na região sólida (*linear driving force model*).

O resultado final dessas implementações foi o desenvolvimento de um novo modelo que considera as partículas não porosas e as resistências nas regiões sólida, poro e bulk. Outra solução importante adotada, apesar de conhecida mas pouco convencional, foi a opção por um volume de controle móvel na região bulk. Além de facilitar o entendimento físico do fenômeno de transferência de massa, possibilitou a determinação do desvio do balanço de massa global através da comparação da massa inicial de óleo com a soma das massas extraídas e restante na coluna, baseadas na concentração de óleo na região bulk da última seção da coluna e de todas as concentrações nas três regiões ao longo de todas as seções do leito, respectivamente. Para o desenvolvimento da rotina de simulação foi utilizada a planilha Microsoft Excel (2013). Apesar do trabalho ter sido iniciado com a utilização do software Matlab R2015a, a opção adotada demonstrou-se interessante tanto pela facilidade e praticidade do desenvolvimento lógico do processo de preenchimento da malha de discretização, quanto pela facilidade de visualização de inconsistências e erros de programação. Em uma etapa do desenvolvimento também foi utilizada a linguagem VBA para desenvolvimento das rotinas conjuntamente com o uso da planilha Excel, porém sua utilização aumentava o tempo de processamento. O novo modelo proposto baseia-se em balanços de massa em cada uma das regiões, considerando que as transferências de massa ocorrem entre as regiões sólido-poro, sólido-bulk e poro-bulk. As alterações realizadas e a consequente construção de novos modelos sempre se justificou pela busca de uma melhor descrição fenomenológica e uma maior aproximação à realidade física. O Apêndice I apresenta o detalhamento do modelo matemático proposto.

Vale destacar que a difusão em uma matriz sólida é de maior complexidade do que a difusividade em um líquido ou em um gás, devido à própria natureza dessa matriz, pela existência de porosidade ou mesmo pela presença de líquidos nessa matriz, sendo dessa forma também menos conhecida (Lewis, 1990). O modelo proposto considera a existência de duas regiões distintas na matriz sólida, quais sejam, a região dos poros, que contém líquido/miscela estagnado, e a região sólida, constituída de material inerte e óleo. O modelo faz ainda uma aproximação quando considera que, ao ser extraído óleo da região sólida, ele é substituído por solvente e que a proximidade de suas densidades resulta na manutenção da densidade da região sólida.

Franco, Pinelo *et al.* (2007), Franco, Sineiro *et al.* (2007) e Perez, Carelli e Crapiste (2011) estudaram a cinética de extração em batelada de óleos vegetais com solventes (etanol ou hexano). Foram utilizados modelos derivados da Lei de Fick para determinar a difusividade do óleo. A Tabela 6.7 apresenta os resultados determinados pelos autores, mostrando a grande

variação de valores encontrados, assim como as influências da temperatura, do solvente utilizado e do tamanho das partículas.

Observações semelhantes foram apresentadas por Schwartzberg e Chao (1982) que realizaram uma grande revisão dos coeficientes de difusão em sólidos para uma ampla variedade de sistemas. Os autores concluíram que existem poucas concordâncias entre o trabalho de diferentes autores. Existem trabalhos que apresentam valores de difusividade muito superiores aos encontrados em líquidos, enquanto em outros casos são significativamente menores. Os autores destacaram que variáveis como a própria estrutura celular dos diferentes alimentos, a complexidade de seus componentes ou mesmo o processo de preparo a que foram submetidos interferem significativamente nesses resultados. Para a difusividade do óleo em soja pré-tratada tendo hexano como solvente, os autores apresentaram os valores de $(0,13 \text{ a } 1,13) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e destacaram a influência do tamanho da partícula sólida. Além disso, os autores argumentam que durante o processo de extração ocorre a redução dos valores da difusividade.

Tabela 6.7. Difusividades de óleo em extração por solvente com diferentes solventes.

Autores	Matriz sólida	Solvente	T (°C)	Difusividade (cm ² /s)
Perez, Carelli e Crapiste (2011)	Sementes fragmentadas de girassol de diferentes espécies	Hexano	40 a 60	$(0,96 \text{ a } 5,03) \cdot 10^{-8}$
Franco, Pinelo <i>et al.</i> (2007)	Sementes fragmentadas de rosa mosqueta	Etanol 96%	50	$(0,61 \text{ a } 6,99) \cdot 10^{-7}$
Franco, Sineiro <i>et al.</i> (2007)	Sementes fragmentadas de rosa mosqueta	Etanol 92%	50	$(0,52 \text{ a } 3,00) \cdot 10^{-6}$

Admitindo que o coeficiente de transferência de massa na fase sólida possa ser relacionado à difusividade efetiva do óleo na matriz sólida ($D_{o,s}$) pela Equação 6.1, os valores de difusividade efetiva na farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil podem ser estimados como variando no interior da faixa $(1 \text{ a } 4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, tendo como base os valores de coeficiente obtidos no Capítulo 5. No caso do sistema soja-hexano os valores obtidos são cerca de 10 vezes maiores, variando de $(0,9 \text{ a } 4,0) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nota-se que os valores obtidos para soja estão em uma região pouco acima daquela indicada por Franco, Sineiro *et al.* (2007) para o solvente etanol, no entanto bem acima dos valores apresentados por Perez, Carelli e Crapiste (2011) para o solvente hexano. Dois aspectos importantes a considerar na avaliação destas diferenças são o pré-tratamento do material no caso da soja utilizada nos experimentos de

CERUTTI, DE SOUZA e ULSON (2012) e a consideração, de forma separada no modelo desenvolvido no presente trabalho, das contribuições à transferência de massa direta do sólido para o *bulk* e através dos poros das partículas. O pré-tratamento gera um material com elevada porosidade, aumentando em muito o acesso à estrutura interna da matriz sólida e expondo o soluto a um contato bem mais fácil com o solvente. Já a opção em termos de modelagem utilizada neste trabalho contrasta com a forma como usualmente se aplica a Lei de Fick a sólidos naturais, os quais normalmente são considerados como materiais esféricos homogêneos para se determinar uma difusividade efetiva que acaba incorporando diversos efeitos, como a maior ou menor presença de poros, a forma e o comprimento dos mesmos, e a eventual ação do pré-tratamento sobre a estrutura das paredes celulares dos materiais. Desta forma, a comparação direta dos valores deve ser, pelo menos em parte, relativizada em função destes aspectos. Já no caso da castanha-do-brasil, há uma concordância bastante razoável dos valores de difusividade efetiva estimados no presente trabalho com aqueles apresentados por Franco, Sineiro et al. (2007). Vale destacar que a farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil não sofreu nenhum pré-tratamento adicional além da prensagem para a retirada inicial de óleo na cooperativa que cedeu o produto. Além disso, esse material tinha uma porosidade interna da partícula muito baixa, o que provavelmente torna os valores de coeficiente de transferência de massa mais representativos do fenômeno de transferência de massa que ocorre no conjunto do sólido (fase sólida *strictu sensu* e poros da matriz), já que os poros do mesmo contribuem muito pouco para o processo.

$$k_s = \frac{D_{o,s} \cdot \rho_{sólido}}{\frac{d_p}{2}} \quad \text{Eq. 6.1}$$

Pode-se destacar que o modelo desenvolvido neste trabalho demonstrou boa precisão e boa estabilidade matemática. Possibilitou ainda a simulação da extração de óleo de farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil com etanol, indicando a existência de arranjos operacionais que resultem em rendimento e concentração de miscela próximos aos valores obtidos em processos convencionais realizados de forma contínua.

6.2. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. L.; RAVAGNANI, M. A. S. S.; MODENES, A. N. Soybean oil extraction in belt extractors with miscella recirculation. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 10, p. 996–1005, 2010.

BRADSHAW, G. A.; BORCHERS, J. G. Uncertainty as information: Narrowing the science-

policy gap. **Ecology and Society**, v. 4, n. 1, p. art7, 22 mar. 2000.

CARRIN, M. E.; CRAPISTE, G. H. Mathematical modeling of vegetable oil-solvent extraction in a multistage horizontal extractor. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 3, p. 418–425, 2008.

CERUTTI, L. M. M. N.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI ULSON DE SOUZA, S. M. DE A. Solvent extraction of vegetable oils : Numerical and experimental study. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 199–204, 2012.

CORNELL, S. *et al.* Opening up knowledge systems for better responses to global environmental change. **Environmental Science and Policy**, v. 28, p. 60–70, 2013.

FRANCO, D.; PINELO, M.; *et al.* Processing of Rosa rubiginosa: Extraction of oil and antioxidant substances. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 18, p. 3506–3512, 2007.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; *et al.* Ethanolic extraction of Rosa rubiginosa soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 150–157, 2007.

HEL, S. VAN DER. New science for global sustainability? The institutionalisation of knowledge co-production in Future Earth. **Environmental Science and Policy**, v. 61, p. 165–175, 2016.

KRIOUKOV, V. G.; ISKHAKOVA, R. L. **Numerical research of the steady-state regimes of the extractor “crown-model”**Anais 22º Iberian Latin-american Congress on Computational Methods in Engeneering. **Anais...**Campinas,SP: 2001

LANIAK, G. F. *et al.* Integrated environmental modeling: A vision and roadmap for the future. **Environmental Modelling and Software**, v. 39, p. 3–23, 2013.

LEWIS, M. J. **Physical properties of foods and food processing systems**. Chichester, England: Ellis Horwood Ltd., 1990.

MAJUMDAR, G. C.; SAMANTA, A. N.; SENGUPTA, S. P. Modeling solvent extraction of vegetable oil in a packed bed. **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, v. 72, n. 9, p. 971–979, 1995.

NAVARRO, M. L. M. **Estudo da transferência de massa no processo de extração com solvente de óleos vegetais em coluna de leito fixo.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 180–185, 2011.

SCHWARTZBERG, H. G.; CHAO, R. Y. Solute diffusivities in leaching processes. **Food Technology**, v. 36, n. 2, p. 73–86, 1982.

THE MATHWORKS INC. **MatLab R2015a. The language of technical computing.** Natick/MA, 2015.

THOMAS, G. C.; KRIOUKOV, V. G.; VIELMO, H. A. Simulation of vegetable oil extraction in counter-current crossed flows using the artificial neural network. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 44, n. 5, p. 579–590, 2005.

VELOSO, G. O.; KRIOUKOV, V. G.; VIELMO, H. A. Mathematical modeling of vegetable oil extraction in a counter-current crossed flow horizontal extractor. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 477–486, 2005.

WAKAO, N.; KAGEI, S. **Heat and mass transfer in packed beds.** New York: Taylor & Francis, 1982.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1. DISCUSSÃO GERAL

O trabalho desenvolvido no Capítulo 2 fornece informações importantes sobre as potencialidades da biodiversidade brasileira e o papel que os seus óleos vegetais, com destaque para os óleos de castanha-do-brasil e de babaçu, podem desempenhar na evolução desse mercado, além de resultar em desenvolvimento econômico, sustentabilidade ambiental e responsabilidade social. A concretização desse potencial depende de arranjos produtivos sociais que envolvam comunidades locais, centros de pesquisa, indústrias e instituições governamentais. O desenvolvimento científico, tecnológico e de inovação de processos que atendam as especificidades dessa cadeia produtiva é um elemento fundamental, mas não exclusivo, para o seu desenvolvimento e aprimoramento.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de castanha-do-brasil - etanol - água e óleo de babaçu - etanol - água foram determinados, apresentando comportamento parecido ao de outros óleos vegetais com cadeias de triacilgliceróis similares. Tais dados foram bem descritos pelo modelo NRTL com parâmetros dependentes da temperatura.

Os dados de equilíbrio sólido-líquido para os sistemas farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil - etanol e farinha semidesengordurada de babaçu - etanol apresentaram comportamentos distintos. O sistema formado pela castanha-do-brasil apresentou rendimentos de extração superiores aos apresentados pelo sistema constituído por babaçu, que por sua vez apresentou um menor índice de retenção e uma maior retenção preferencial.

A modelagem matemática para a extração de óleos vegetais em colunas de leito fixo, proposta neste trabalho, possibilitou a simulação do fenômeno para diferentes matrizes sólidas, quais sejam, porosas e não porosas, com o uso de diferentes solventes. O modelo utilizado como elemento de predição e a análise dos dados experimentais podem contribuir para o desenvolvimento de um equipamento multiuso para extração de óleos vegetais com o uso de etanol, que tenha por base uma coluna empacotada operando em modo batelada.

Por fim, esta tese indicou condições operacionais sob as quais a extração de óleo de castanha-do-brasil utilizando etanol como solvente poderá atingir resultados próximos de concentração de miscela e rendimento aos processos contínuos que utilizam o hexano como solvente.

7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar do avanço tecnológico alcançado por este trabalho, questionamentos referentes a extração de óleos vegetais com o uso de solventes surgiram e, para uma futura aplicação industrial, estas questões devem ser abordadas em novos estudos. Assim, são sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Utilização de técnicas, como Microscopia Óptica de Varredura (MEV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), para melhor entendimento da estrutura do sólido inerte e sua influência na retenção preferencial e no índice de retenção.
- ✓ Através da modelagem e simulação proposta avaliar outros arranjos operacionais com colunas de leito fixo, tais como procedimentos variáveis de refluxo e colunas em série, para otimização do processo de extração.
- ✓ Estudar o equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de babaçu – etanol – água em temperaturas mais próximas à temperatura de ebulição do etanol.
- ✓ Estudar o equilíbrio sólido-líquido do sistema farinha semidesengordurada de babaçu – etanol anidro em temperaturas mais próximas à temperatura de ebulição do etanol.
- ✓ Estudar a influência de diferentes umidades nas farinhas desengorduradas no equilíbrio sólido-líquido com etanol anidro.
- ✓ Determinar o coeficiente de partição para os sistemas farinha semidesengordurada de castanha-do-brasil e etanol anidro e farinha semidesengordurada de babaçu e etanol anidro em diferentes temperaturas utilizando experimentos com recirculação total de miscela em coluna de leito fixo.

REFERÊNCIAS

ABIHPEC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, P. E C. **Panorama do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos - Resultados 2016**. São Paulo, SP: [s.n.]. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2017/>>.

ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Pesquisa de Capacidade Instalada da Indústria de Óleos Vegetais - 2014**. São Paulo, SP: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE>>.

ABRAHAM, G. *et al.* Water Accumulation in the Alcohol Extraction of Cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 70, n. 2, p. 207–208, 1993.

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. Modeling the solvent extraction of oilseeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65, n. 1, p. 129–135, 1988.

AICA - AGENCIA DE INFORMACIÓN Y CONTROL ALIMENTARIOS. **Información de Mercados Azeite**. Disponível em: <https://servicio.mapama.gob.es/InformacionMercado_Aica/Inicio.aao>.

ALBUQUERQUE, M. L. S. *et al.* Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. **Vibrational Spectroscopy**, v. 33, p. 127–131, 2003.

ALBUQUERQUE, M. L. S. *et al.* Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6a, p. 1113–1117, dez. 2005.

ALMEIDA, R. L.; RAVAGNANI, M. A. S. S.; MODENES, A. N. Soybean oil extraction in belt extractors with miscella recirculation. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 10, p. 996–1005, 2010.

ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology. In: HUI, Y. H. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5th. ed. New York: John Wiley & Son, 1996. p. 10–17.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v. 40, n. 9–10, p.

557–562, 1995.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. . 2005, p. 373, seção 1, Diário Oficial da União.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6th. ed. Champaign, IL: AOCS Press, 2009.

ARAKAKI, A. H. *et al.* Sistema Integrado de Inovação Tecnológica Social: programa de incubação de empreendimentos econômicos solidários EIT-UFMT. **Interações (Campo Grande)**, v. 13, n. 1, p. 59–68, 2012.

BATISTA, E. *et al.* Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short-chain alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1360–1364, 1999.

BATISTA, E. A. C. *et al.* Prediction of liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids, and ethanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1365–1369, 1999.

BAÜMLER, E. R.; CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A. Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**, v. 178, p. 190–197, 2016.

BERNARDINI, E. Batch and continuous solvent extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 275–278, 1976.

BERTWELL, T. D. *et al.* Are Brazil nut populations threatened by fruit harvest? **Biotropica**, v. 50, n. 1, p. 50–59, 2018.

BESSA, L. C. B. A. *et al.* (Liquid+liquid) equilibrium of systems involved in the stepwise ethanolysis of vegetable oils. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 89, p. 148–158, 2015.

BLUE ANGEL. **Blue Angel - The german ecolabel**. Disponível em: <<https://www.blauer-engel.de/en/our-label-environment>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. Canada: John Wiley & Sons

Canada, Ltd, 1978.

BRADSHAW, G. A.; BORCHERS, J. G. Uncertainty as information: Narrowing the science-policy gap. **Ecology and Society**, v. 4, n. 1, p. art7, 22 mar. 2000.

BRASIL. Decreto nº51.209, de 18/08/1961. Aprova as novas especificações para classificação e fiscalização da exportação da “Castanha do Brasil”. . 1961, p. 7523, seção 1, Diário Oficial da União.

____. Decreto-lei nº 79, de 19/12/1966. Institui normas para a fixação de preços mínimos e execução das operações de financiamento e aquisição de produtos agropecuários e adota outras providências. . 1966, p. 14731, seção 1, parte 1, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 1.946, de 28/06/1996. Cria o Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar - PRONAF, e dá outras providências. . 1996 a, p. 11854, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 9.279, de 14/05/1996. Regula direitos e obrigações relativos à propriedade industrial. . 1996 b, p. 8353, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 9.787, de 10/02/1999. Dispõe sobre a vigilância sanitária, estabelece o medicamento genérico, dispõe sobre a utilização de nomes genéricos em produtos farmacêuticos e dá outras providências. . 1999, p. 1, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº4.339, de 22/08/2002. Institui princípios e diretrizes para a implementação da Política Nacional da Biodiversidade. . 2002 a, p. 2, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 4.284 de 26/06/2002. Institui o Programa Brasileiro de Ecologia Molecular para uso Sustentável da Biodiversidade Amazônica – PROBEM. . 2002 b, p. 4, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 10.696 de 2/07/2003. Dispõe sobre a repactuação e o alongamento de dívidas oriundas de operações de crédito rural, e dá outras providências. . 2003, p. 1, Diário Oficial da união.

____. Lei nº 10.973, de 2/12/2004. Dispõe sobre incentivos à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo e dá outras providências. . 2004, p. 2, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 11.097, de 13/01/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. . 2005, p. Diário Oficial da União-Seção 1-14/1/2005, Pág.

____. Decreto nº 5.813, de 22/06/2006. Política Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos. . 2006, p. 2, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 6.040, de 7/02/2007. Institui a Política Nacional de Desenvolvimento Sustentável dos Povos e Comunidades Tradicionais. . 2007, p. 316, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 11.775, de 17/09/2008. Institui medidas de estímulo à liquidação ou regularização de dívidas originárias de operações de crédito rural e de crédito fundiário. . 2008, p. 9, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 11.947, de 16/06/2009. Dispõe sobre o atendimento da alimentação escolar e do Programa Dinheiro Direto na Escola aos alunos da educação básica. . 2009, p. 2, Diário Oficial da União.

____. Decreto nº 7.775, de 4/07/2012. Regulamenta o art. 19 da Lei no 10.696, de 2/07/2003. . 2012 a, p. 3, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 12.651, de 25/05/2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa. . 2012 b, p. 1, Diário Oficial da União.

____. Lei nº 13.123, de 20/05/2015. Dispõe sobre o acesso ao patrimônio genético, sobre a proteção e o acesso ao conhecimento tradicional associado e sobre a repartição de benefícios para conservação e uso sustentável da biodiversidade. . 2015, p. 1, Diário Oficial da União.

BRAZIL. Law nº 10.357, 12/27/2001. It establishes control and inspection standards on chemical products that can be directly or indirectly destined to the illicit elaboration of narcotic, psychotropic or addictive substances (in portuguese). . 2001.

CAPANEMA, L. X. D. L.; PALMEIRA FILHO, P. L. **Indústria farmacêutica brasileira: reflexões sobre sua estrutura e potencial de investimentos**. Rio de Janeiro, RJ: BNDES, 2007.

CAPELLINI, M. C. **Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes Alcoólicos : Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na Composição do Óleo**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L.; ÁVILA, J. C. C. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. Brasília-DF: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

CARRIN, M. E.; CRAPISTE, G. H. Mathematical modeling of vegetable oil-solvent extraction in a multistage horizontal extractor. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 3, p. 418–425, 2008.

CARVALHO, C. O. **Comparação entre métodos de extração do óleo de mauritia flexuosa L.f. (arecaceae - buriti) para o uso sustentável na reserva de desenvolvimento tupé: rendimento e atividade antimicrobiana**. [s.l.] Universidade do Estado do Amazonas, 2011.

CERIANI, R. *et al.* Densities and viscosities of vegetable oils of nutritional value. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 8, p. 1846–1853, 2008.

CERUTTI, L. M. M. N.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI ULSON DE SOUZA, S. M. DE A. Solvent extraction of vegetable oils : Numerical and experimental study. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 199–204, 2012.

CHAN, C. H.; YUSOFF, R.; NGOH, G. C. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. August, p. 1169–1186, 2014.

CHIEN, J. T. *et al.* Oil extraction of dried ground corn with ethanol. **The Chemical Engineering Journal**, v. 43, p. B103–B113, 1990.

CHIEN, J. T.; HOFF, J. E.; CHEN, L. F. Simultaneous dehydration of 95% ethanol and extraction of crude oil from dried ground corn. **Cereal Chemistry**, v. 65, n. 6, p. 484–486, 1988.

CHIYODA, C. *et al.* Liquid–liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 1, p. 141–147, 2010.

CHUNHIENG, T. *et al.* Detailed study of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil micro-compounds: Phospholipids, tocopherols and sterols. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 7, p. 1374–1380, 2008.

CIAPO. CÂMARA INTERMINISTERIAL DE AGROECOLOGIA E PRODUÇÃO ORGÂNICA. **Plano Nacional de Agroecologia e Produção Orgânica - PLANAPO**. Brasília, DF: CIAPO, 2013. v. 1

CLEMENT, C. R. *et al.* O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociências**, v. 9, p. 67–71, 2005.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex Standard for Named Vegetable Oils** CODEX- STAN 210-1999. Rome, Italy: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/004/y2774e/y2774e04.htm>>.

CORNELL, S. *et al.* Opening up knowledge systems for better responses to global environmental change. **Environmental Science and Policy**, v. 28, p. 60–70, 2013.

D'AVILA, R. F. *et al.* **Rendimento de extração e parâmetros de qualidade de óleo de castanha do Brasil extraído por prensagem e por solvente**. XIII Encontro de Pós-Graduação UFPel. **Anais...** Pelotas: UFPel, 2011

DAGNINO, R.; BRANDÃO, F. C.; NOVAES, H. T. Sobre o marco analítico-conceitual da tecnologia social. *In: Tecnologia social, uma estratégia para o desenvolvimento*. Rio de Janeiro, RJ: Fundação Banco do Brasil, 2004. p. 15–64.

DAGOSTIN, J. L. A. *et al.* Liquid-liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil + ethyl esters + (ethanol + water)}. **Fuel**, v. 141, p. 164–172, 2015.

DAVENPORT, R. B. *et al.* A policy mix to prevent a non-commons tragedy for collective forest reserves in agrarian settlements in northwest Mato Grosso. **Revista de Economia Contemporânea**, v. 20, n. 3, p. 405–429, 2016.

DIEGUES, A. C. *et al.* **Biodiversidade e Comunidades Tradicionais no Brasil**. São Paulo: NUPAUB-USP/PROBIO-MMA/CNPq, 1999.

DIJKSTRA, A. J.; SEGERS, J. C. Production and refining of oils and fats. *In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. (Eds.). . The Lipid Hand Book with CD*. 3rd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 143–262.

DOOSSELAERE, P. VAN. Production of Oils. *In: HAMM, W.; HAMILTON, R. J.;*

CALLIAUW, G. (Eds.). . **Edible oil processing**. 2^a ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2013. p. 55–96.

DUCHELLE, A. E.; KAINER, K. A.; WADT, L. H. O. Is Certification Associated with Better Forest Management and Socioeconomic Benefits? A Comparative Analysis of Three Certification Schemes Applied to Brazil Nuts in Western Amazonia. **Society and Natural Resources**, v. 27, n. 2, p. 121–139, 2014.

DWIVEDI, P. N.; UPADHYAY, S. N. Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, n. 2, p. 157–165, 1977.

ESCOBAL, J.; ALDANA, U. Are nontimber forest products the antidote to rainforest degradation? Brazil nut extraction in Madre De Dios, Peru. **World Development**, v. 31, n. 11, p. 1873–1887, 2003.

ESCOBEDO, F. A. Study of solid-liquid extractions in a batch equipment. **Chemical Engineering Communications**, v. 167, p. 73–86, 1998.

FERRARI, R. A.; SOLER, M. P. Obtention and characterization of coconut babassu derivatives. **Scientia Agricola**, v. 72, n. 4, p. 291–296, 2015.

FERREIRA, M. C. *et al.* Liquid–liquid equilibrium of systems containing triacylglycerols (canola and corn oils), diacylglycerols, monoacylglycerols, fatty acids, ester and ethanol at T/K=303.15 and 318.15. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 32–41, 2015.

FINE, F. *et al.* Agro-solvents for the oilseed extraction. **OCL**, v. 20, n. 5, p. A502, 2013.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A. *et al.* Mutual solubility of pseudobinary systems containing vegetable oils and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, p. 2750–2756, 2010.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION-FDA/USA. **Guidance for Industry: Q3C–Tables and List**. Rockville: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.fda.gov/downloads/drugs/guidancecomplianceregulatoryinformation/guidances/ucm073395.pdf>>.

FRANÇA, L. F. *et al.* Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (Mauritia

flexuosa), a fruit from the Amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, p. 247–256, 1999.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; *et al.* Ethanolic extraction of Rosa rubiginosa soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 150–157, 2007.

FRANCO, D.; PINELO, M.; *et al.* Processing of Rosa rubiginosa: Extraction of oil and antioxidant substances. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 18, p. 3506–3512, 2007.

FREITAS, S. C. *et al.* Meta-análise do teor de selênio em castanha do Brasil. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 1, p. 54–62, 2008.

FREITAS, S. P. *et al.* Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 14–17, 2007.

FUKAYAMA, M. Inovação e Tecnologia nos Negócios com Impacto Social. *In*: BARK, E. *et al.* (Eds.). . **Negócios com impacto social no Brasil**. São Paulo, SP: Peirópolis, 2013. p. 170–186.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society**, p. 1315–1321, 1947.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, n. 1–2, p. 139–150, 30 jul. 2004.

GONÇALVES, M. C. B.; PINHO, M. Estratégias tecnológicas em transformação: um estudo da indústria farmacêutica brasileira. **Gestão da Produção**, v. 19, n. 2, p. 405–418, 2012.

GOSS, W. H. Solvent extraction of oilseeds. **Oil & Soap**, v. 23, p. 348–354, 1946.

GUNN, D. J. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 21, n. 4, p. 467–476, 1978.

GUNSTONE, F. D. Vegetable oils. *In*: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6th. ed. New York: John Wiley & Son, 2005. p. 213–268.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. Occurrence and Characterisation of Oils and Fats. *In*: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. (Eds.). . **The lipid handbook with CD-ROM**. 3rd. ed. [s.l.] CRC Press, 2007. p. 37–142.

HART, S. L. **Capitalism at the crossroads: Next generation business strategies for a post-crisis world**. 3^a ed. Upper Saddle River, NJ: Wharton School Pub., 2010.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 6, p. 475–476, 1973.

HARWOOD, L. J.; APARICIO, R. **Handbook of olive oil: analyses and properties**. Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, 2000.

HEL, S. VAN DER. New science for global sustainability? The institutionalisation of knowledge co-production in Future Earth. **Environmental Science and Policy**, v. 61, p. 165–175, 2016.

HOJILLA-EVANGELISTA, M. P.; JOHNSON, L. A. Factors affecting oil extraction/water adsorption in sequential extraction processing of corn. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 815–823, 2002.

HOJILLA-EVANGELISTA, M. P.; JOHNSON, L. A.; MYERS, D. J. Sequential Extraction Processing of Flaked Whole Corn - Alternative Corn Fractionation Technology for Ethanol-Production. **Cereal Chemistry**, v. 69, n. 6, p. 643–647, 1992.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P.; GRACI, A. V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 59, n. 9, p. 674A–684A, 1982.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Agropecuário 2006 – Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2009.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

IOC - INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL. **Mission statement**. Disponível em: <<http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/100-mission-statement>>. Acesso em: 2 jan. 2018.

IUPAC. **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives Part I (sections I and II)**. 6th. ed. Great Britain: Pergamon Press, 1979.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, p. 229–242, 1983.

JOHNSTONE, H. F.; SPOOR, I. H.; GOSS, W. H. Properties of soybean oil-solvent mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 32, n. 6, p. 832–835, 1940.

KAINER, K. A. *et al.* Liana loads and their association with *Bertholletia excelsa* fruit and nut production, diameter growth and crown attributes. **Journal of Tropical Ecology**, v. 22, n. 2, p. 147–154, 2006.

KAINER, K. A.; WADT, L. H. O.; STAUDHAMMER, C. L. Explaining variation in Brazil nut fruit production. **Forest Ecology and Management**, v. 250, n. 3, p. 244–255, 2007.

KARNOFSKY, G. The Mechanics of Solvent Extraction. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 570–574, 1949a.

_____. The theory of solvent extraction. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 564–569, 1949b.

_____. Design of oilseed extractors I. Oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 63, n. 8, p. 1011–1016, 1986.

_____. Design of oilseed extractors I. Oil extraction (supplement). **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 64, n. 11, p. 1533–1536, 1987.

KEMPER, T. G. Extraction Principles and Extractor Design. *In*: WAN, P. J.; WAKELYN, P. J. (Eds.). . **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**. 1. ed. Champaign, IL: AOCS Press, 1997. p. 137–141.

KIRITSAKIS, A.; MARKAKIS, P. Olive Oil: A Review. **Advances in food research**, v. 37, p. 453–482, 1987.

KRIOUKOV, V. G.; ISKHAKOVA, R. L. **Numerical research of the steady-state regimes of the extractor “crown-model”** Anais 22^o Iberian Latin-american Congress on Computational Methods in Engeneering. **Anais...**Campinas,SP: 2001

KUMAR, S. P. J. *et al.* Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. **Chemistry Central Journal**, v. 11, n. 9, 2017.

KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 825–830, 2002.

LADISH, M. R.; TSAO, G. T. **Vapour phase dehydration of aq. alcohol mixt. - using cellulose, starch, corn cobs etc. as dehydrating agent**USA, 1982. Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?colName=DIIDW&recordID=198276498E&log_event=no&page=1&qid=1&log_event=yes&viewType=fullRecord&SID=1BGAALF1QKZcvVZhcpO&product=UA&doc=5&search_mode=GeneralSearch>

LANE, P. J.; LUBATKIN, M. Relative Absorptive Capacity and Interorganizational Learning. **Strategic Management Journal**, v. 19, p. 461–477, 2016.

LANIAK, G. F. *et al.* Integrated environmental modeling: A vision and roadmap for the future. **Environmental Modelling and Software**, v. 39, p. 3–23, 2013.

LANZA, M. *et al.* Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Vegetable Oils , Anhydrous Ethanol , and Hexane at (313.15 , 318.15 and 328.15 K). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 1850–1859, 2009.

LEWIS, M. J. **Physical properties of foods and food processing systems**. Chichester, England: Ellis Horwood Ltd., 1990.

LI, Y. *et al.* Evaluation of alternative solvents for improvement of oil extraction from rapeseeds. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 3, p. 242–251, 2014.

LILEY, P. E. *et al.* Physical and Chemical Data. In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. (Eds.). . **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 7th. ed. New York: McGraw-Hill, 1999. p. 2–374.

LIMA, B. R. *et al.* Solid Phase Extraction of Phospholipids from Brazil Nut (*Bertholletia excelsa*) and Their Characterization by Mass Spectrometry Analysis. **Mass Spectrometry Letters**, v. 5, n. 4, p. 115–119, 2014.

LIU, S. X.; MAMIDIPALLY, P. K. Quality comparison of rice bran oil extracted with d - limonene and hexane. **Cereal Chemistry**, v. 82, n. 2, p. 209–215, 2015.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, p. 463–470, 2006.

MAJUMDAR, G. C. **Theoretical Studies on Some Aspects of Solvent Extraction of Vegetable Oil in a Packed Bed**. [s.l.] Indian Institute of Technology, 1993.

MAJUMDAR, G. C.; SAMANTA, A. N.; SENGUPTA, S. P. Modeling solvent extraction of vegetable oil in a packed bed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 9, p. 971–979, 1995.

MAPA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E DO ABASTECIMENTO. Instrução Normativa nº 01, de 30 de janeiro de 2012. Regulamento técnico do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva. . 2012, p. 1, seção 1, Diário Oficial da União.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCIA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 112, p. 273–289, 1995.

MARIATH, J. G. R.; LIMA, M. C. C.; SANTOS, L. M. P. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 49, p. 849–853, 1989.

MCTIC - MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES. **Sistema de Informação sobre a biodiversidade brasileira - SiBBr**. Disponível em: <<http://www.sibbr.gov.br/>>. Acesso em: 10 fev. 2018.

MDA. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO; MDS. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO SOCIAL; MMA. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. PORTARIA INTERMINISTERIAL MDA, MDS e MMA nº 239 de 21/07/2009. . 2009, p. 1–6, Diário Oficial da União.

MDIC - MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. **COMEX STAT**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

MELO, W. S. **Avaliação Tecnológica da Potencialidade do fruto Buriti (*Mauritia flexuosa*)**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2008.

MIRALIAKBARI, H.; SHAHIDI, F. Lipid Class Compositions, Tocopherols and Sterols of Tree Nut Oils Extracted with Different Solvents. **Journal of Food Lipids**, v. 15, n. 1, p. 81–96, fev. 2008.

MIRANDA, I. P.; RABELO, A. **Guia de identificação de palmeiras de Porto de Trombetas**. Belem, PA: Editora INPA, 2008.

MMA. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Banco de dados de compradores de produtos da sociobiodiversidade**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/desenvolvimento-rural/sociobiodiversidade/banco-de-dados/item/10518>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Apoio a consolidação de cadeias de valor de óleos vegetais relevantes para povos e comunidades tradicionais da Amazônia. Etapa 1: Diagnóstico das principais cadeias de óleos vegetais da Amazônia**. Brasília-DF: [s.n.].

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; NABAVI, H. R. Measuring and Modeling Liquid–Liquid Equilibria for a Soybean Oil, Oleic Acid, Ethanol, and Water System. **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, v. 85, n. 10, p. 973–978, 2008.

MORAES, G. I.; SERRA, M. A importância e a atualidade do pensamento de E. F. Schumacher. **Ensaio FEE**, v. 26, n. 2, p. 1019–1040, 2005.

MOREAU, R. A. Corn Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey’s Industrial Oil and Fat Products**. 6th. ed. New Jersey: Wiley, 2005. p. 149–172.

MORI, S. The Brazil nut industry: past, present, and future. In: PLOTKIN, M.; FAMOLARE, L. (Eds.). **Sustainable harvest and marketing of rain forest products**. Washington: Island Press, 1992. p. 241–251.

MS. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 3.916, de 30/10/1998. Política Nacional de Medicamentos. . 1998, p. 18–22, seção 1, Diário Oficial da União.

NAVARRO, A. L. Tendencias de futuro en la producción y la industria del aceite de oliva (1). **Distribución y Consumo**, v. 10, n. 54, p. 53–96, 2000a.

_____. Las cooperativas en la cadena del aceite de oliva: estrategias y perspectivas. **REVESCO. Revista de estudios Cooperativos**, v. 72, 2000b.

NAVARRO, M. L. M. **Estudo da transferência de massa no processo de extração com solvente de óleos vegetais em coluna de leito fixo.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

NAWAR, W. W. Chemistry. *In*: HUI, Y. H. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil & Fat Products.** 5th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 397–425.

NELSON, P. A.; GALLOWAY, T. R. Particle-to-fluid heat and mass transfer in dense systems of fine particles. **Chemical Engineering Science**, v. 30, n. 1, p. 1–6, 1975.

OHASHI, H. *et al.* Correlation of liquid-side mass transfer coefficient for single particles and fixed beds. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 14, n. 6, p. 433–438, 1981.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 418–427, 2012.

OLIVEIRA, R. *et al.* Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol - A response surface approach. **Food and Bioprocess Processing**, v. 90, n. 1, p. 22–31, 2012.

PAIVA, P. M.; GUEDES, M. C.; FUNI, C. Brazil nut conservation through shifting cultivation. **Forest Ecology and Management**, v. 261, n. 3, p. 508–514, 2011.

PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; ZEMP, R. J. Destilação da miscela II: modelagem e simulação do stripping do hexano. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 37–44, 2005.

PAVITT, K. What do firms learn from basic research? *In*: FORAY, D.; FREEMAN, C. (Eds.). . **Technology and the Wealth of Nations: The Dynamics of Constructed Advantage.** New York: St. Martin's Press, 1993. p. 29–40.

PERES, C. A.; BAIDER, C. Seed dispersal, spatial distribution and population structure of Brazilnut trees (*Bertholletia excelsa*) in southeastern Amazonia. **Journal of Tropical Ecology**, v. 13, n. 4, p. 595–616, 1997.

PEREZ, C. A. *et al.* Demographic threats to the sustainability of Brazil nut exploitation. **Science**, v. 302, n. 5653, p. 2112–2114, 2003.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 180–185, 2011.

PINHEIRO, C. U. B.; FRAZAO, J. M. F. Integral Processing of Babassu Palm (*Orbignya-Phalerata*, *Arecaceae*) Fruits - Village Level Production in Maranhao, Brazil. **Economic Botany**, v. 49, n. 1, p. 31–39, 1995.

PRIANTE FILHO, N. *et al.* **Pesquisador Cooperado – Tecnologia Social de Ação Sistêmica e Integrada na Incubação de Empreendimentos Econômicos Solidários**. XXII Seminário Nacional de Parques Tecnológicos e Incubadoras de Empresas. **Anais...Foz do Iguaçu: Anprotec**, 2012Disponível em: <[http://200.144.182.150/itcp/sites/default/files/GT2 - Pesquisador Cooperado Tecnologia Social de Ação.pdf](http://200.144.182.150/itcp/sites/default/files/GT2_Pesquisador_Cooperado_Tecnologia_Social_de_Acao.pdf)>

_____. **Pesquisador Cooperado**. Disponível em: <<http://tecnologiasocial.fbb.org.br/tecnologiasocial/banco-de-tecnologias-sociais/pesquisar-tecnologias/detalhar-tecnologia-333.htm>>. Acesso em: 22 fev. 2018.

QUEIROGA NETO, V. *et al.* Brazil Nut (*Bertholletia excelsa* hbk) Seed Kernel Oil: Characterization and Thermal Stability. **Revista Brasileira de Biologia e Farmácia**, v. 3, n. 2, p. 33–42, 2009.

RAO, R. K. *et al.* Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 32, n. 7, p. 420–423, 1955.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 33, n. 2, p. 82–84, 1956a.

_____. Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapeseed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 33, n. 9, p. 389–391, 1956b.

_____. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. Pilot plant extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.35, n 6, p. 277-281, 1958.

REIPERT, É. C. D.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 12, p. 1784–1790, 2011.

ROBERTSON, G. H.; PAVLATH, A. E. Simultaneous water adsorption from ethyl alcohol and oil extraction from corn. **Energy in Agriculture**, v. 5, n. 4, p. 295–308, 1986.

RODRIGUES, C. E. C. *et al.* Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction : Liquid - Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 50, n. 2, p. 517–523, 2005.

RODRIGUES, C. E. C. *et al.* Ethanolic extraction of soybean oil: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 811–816, 2011.

RODRIGUES, C. E. C. *et al.* Behaviour of oryzanol and tocotrienols during the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction, at (283.2 to 333.2) K. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 1027–1032, 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oils + linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, n. 1, p. 15–21, 2006.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 4, p. 813–820, 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1–2, p. 122–128, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, n. 2, p. 271–283, fev. 2004.

RODRIGUES, J. E. *et al.* Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, n. 2 SPEC. ISS., p. 223–229, 2005.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. *et al.* Updated Brazilian database on food carotenoids: Factors affecting carotenoid composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 445–463, 2008.

ROMA, J. C. *et al.* **A Economia de Ecossistemas e da Biodiversidade no Brasil (TEEB-Brasil). Relatório da Fase 1 – Análise de Lacunas**. Brasília, DF: [s.n.].

ROSSO, V. V. DE; MERCADANTE, A. Z. Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 13, p. 5062–5072, 2007.

SACCARO JR, N. L. **DESAFIOS DA BIOPROSPECÇÃO NO BRASIL**: Textos para Discussão. Brasília, DF: [s.n.]. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/td_1569.pdf>.

SALOMÃO, R. DE P. Densidade, estrutura e distribuição espacial de castanheira do Brasil (*Bertholletia excelsa* H. & B.) em dois platôs de floresta ombrófila densa na Amazônia setentrional brasileira. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**, v. 4, n. 1, p. 11–25, 2009.

SAMPAIO, K. A. **Desacidificação por via física de óleo de palma: efeito da composição do óleo, das perdas de compostos nutracêuticos e cinéticas de degradação**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2011.

SAMPAIO NETO, O. Z.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. DE A. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 866–875, abr. 2018.

SAMPAIO NETO, O. Z.; PRIANTE, J. C. R.; PRIANTE FILHO, N. **Tecnologia social de articulação de atividades acadêmicas com setor público e privado para solução de problemas sociais, industriais e organizacionais**. IIESP 2012: Integración de la Investigación, la Educación y la Solución de Problemas. **Anais...**Orlando, Florida: International Institute of Informatics and Systemics - IIIS, 2012

SANAIOTTI, G. *et al.* Liquid-liquid equilibrium for systems composed of grape seed oil + oleic acid + ethanol + water at (283.2, 290.7, and 298.2) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 7, p. 1492–1497, 2008.

____. **Drop population balances and mass transfer in rotating disc columns applied to vegetable oils deacidification.** [s.l.] University of Campinas, 2010.

SANTOS, D. S. *et al.* Extraction and Evaluation of Fatty Acid Composition of *Orbignya phalerata* Martius Oils (Arecaceae) from Maranhão State, Brazil. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 24, n. 2, p. 355–362, 2013.

SANTOS, O. V. *et al.* Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut oil obtained by different extraction processes. **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 253–258, 2012.

SANTOS, O. V. **Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil: produtos e subprodutos.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

SANTOS, O. V. *et al.* Comparative parameters of the nutritional contribution and functional claims of Brazil nut kernels, oil and defatted cake. **Food Research International**, v. 51, n. 2, p. 841–847, maio 2013.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

____. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, v. 62, p. 662–670, 2014.

SCHWARTZBERG, H. G.; CHAO, R. Y. Solute diffusivities in leaching processes. **Food Technology**, v. 36, n. 2, p. 73–86, 1982.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids. *In*: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. p. 565–576.

SHANLEY, P. *et al.* From conflict of use to multiple use: Forest management innovations by small holders in Amazonian logging frontiers. **Forest Ecology and Management**, v. 268, p. 70–80, 2012.

SHIKI, S. Agricultural policy and conservation of biodiversity in Brazil. **Estudos Sociedade e Agricultura**, v. 5, n. SE, p. 17, 2011.

SHIOZAWA, S. *et al.* Liquid-Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Monoacylglycerols and Diacylglycerols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 8, p. 2371–2379, 2015.

SICAIRE, A. G. *et al.* Alternative bio-based solvents for extraction of fat and oils: Solubility prediction, global yield, extraction kinetics, chemical composition and cost of manufacturing. **International Journal of Molecular Sciences**, 2015.

SIDDIQI, M. A.; LUCAS, K. Correlations for prediction of diffusion in liquids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 5, p. 839–843, 1986.

SILVA, C. A. S. *et al.* Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, p. 440–447, 2010.

SILVA, L. H. M.; COIMBRA, J. S. R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly(ethylene glycol) + Potassium Phosphate + Water Two-Phase Systems at Various pH and Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 42, n. 2, p. 398–401, 1997.

SILVA, S. M. *et al.* Characterization of oil extracted from buriti fruit (*Mauritia flexuosa*) grown in the Brazilian Amazon Region. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 611–616, 2009.

SOUZA, L. M.; MENEZES, H. C. Processamento de Amêndoa e Torta de Castanha do Brasil e Farinha de Mandioca : Parâmetros e Qualidade. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 120–128, 2004.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-I. Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409–414, 1994.

SPANINKS, J. A. M.; BRUIN, S. Mathematical simulation of the performance of solid liquid extractors—II. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 2, p. 207–215, 1979a.

_____. Mathematical simulation of the performance of the solid liquid extractors—I. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 2, p. 199–205, 1979b.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-liquid Equilibrium Data. **Brazilian**

Journal of Chemical Engineering, v. 14, n. 1, 1997.

SUKHDEV, P. *et al.* **TEEB (2010) A Economia dos Ecossistemas e da Biodiversidade: Integrando a economia da natureza. Uma síntese da abordagem, conclusões e recomendações do TEEB**The Economics of Ecosystems and Biodiversity. Nairobi: [s.n.]. Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:TEEB+2010#0%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:TEEB,+2010#0>.

TAYLOR, B. N.; KUYATT., C. E. **Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results**. Gaithersburg, MD: US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 1994.

TEIXEIRA, A. **A Indústria Farmacêutica no Brasil: um estudo do impacto socioeconômico dos medicamentos genéricos**. [s.l.] UNESP, 2014.

THE MATHWORKS INC. **MatLab R2015a. The language of technical computing**. Natick/MA, 2015.

THOMAS, E. *et al.* NTFP harvesters as citizen scientists: Validating traditional and crowdsourced knowledge on seed production of Brazil nut trees in the Peruvian Amazon. **PLoS ONE**, v. 12, n. 8, p. 1–20, 2017.

THOMAS, G. C.; KRIOUKOV, V. G.; VIELMO, H. A. Simulation of vegetable oil extraction in counter-current crossed flows using the artificial neural network. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 44, n. 5, p. 579–590, 2005.

TONINI, H. Amostragem para a estimativa de produção de sementes de castanheira-do-brasil em floresta nativa. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 5, p. 519–527, 2013.

TONINI, H.; COSTA, P.; KAMINSKI, P. Estrutura e produção de duas populações nativas de castanheira-do-brasil (*Bertholletia excelsa* o. Berg) em Roraima. **Floresta**, v. 38, p. 445–457, 2008.

TONINI, H.; PEDROZO, C. Â. Variações anuais na produção de frutos e sementes de Castanheira-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl., Lecythidaceae) em florestas nativas de Roraima. **Revista Árvore**, v. 38, n. 1, p. 133–144, 2014.

TREYBAL, R. **Mass-transfer operations**. 3^a ed. New York: McGraw-Hill, 1981.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of n-hexane: in support of summary information on the integrated risk information system (IRIS)**. Washington, DC: [s.n.]. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0486tr.pdf>.

UCEDA, M.; JIMÉNEZ, A.; BELTRÁN, G. Trends in olive oil production Olive oil extraction and quality. **Grasas y Aceites**, v. 57, n. 1, p. 25–31, 2006.

UMESI, N.; DANNER, R. P. Predicting diffusion coefficients in nonpolar solvents. **Ind. Eng. Che. Process Des. Dev.**, v. 20, p. 662–665, 1981.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **Full Report (All Nutrients): 12078, Nuts, brazilnuts, dried, unblanched**. Disponível em: <<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods>>.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **April 2018 Oilseeds: Worl Market and Trade**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>.

VELOSO, G. O.; KRIOUKOV, V. G.; VIELMO, H. A. Mathematical modeling of vegetable oil extraction in a counter-current crossed flow horizontal extractor. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 477–486, 2005.

VOSTI, S. A. *et al.* Rights to frest products, deforestation and smallholder income: Evidence from the Western Brazilian Amazon. **World Development**, v. 31, n. 11, p. 1889–1901, 2003.

WADT, L. H. DE O. *et al.* Primary and secondary dispersal of *Bertholletia excelsa*: Implications for sustainable harvests. **Forest Ecology and Management**, v. 415–416, n. February, p. 98–105, 2018.

WADT, L. H. O.; KAINER, K. A.; GOMES-SILVA, D. A. P. Population structure and nut yield of a *Bertholletia excelsa* stand in Southwestern Amazonia. **Forest Ecology and Management**, v. 211, n. 3, p. 371–384, 2005.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers. **Chemical Engineering**

Science, v. 33, n. 10, p. 1375–1384, 1978.

WAKAO, N.; KAGEI, S. **Heat and mass transfer in packed beds**. New York: Taylor & Francis, 1982.

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J.; AKOH, C. C. Solvent extraction to obtain edible oil products. *In*: AKOH, C. C. (Ed.). . **Handbook of functional lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 89–131.

WILSON, E. J.; GEANKOPLIS, C. J. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 1, p. 9–14, 1966.

WTO - WORLD TRADE ORGANIZATION. **Trade related aspects of intellectual property rights - TRIPS**. Disponível em: <https://www.wto.org/english/tratop_e/trips_e/trips_e.htm>. Acesso em: 10 fev. 2018.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: A review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 10, p. 1573–1580, 2009.

YUNUS, M. **Criando um negócio social : como iniciativas economicamente viáveis podem solucionar os grandes problemas da sociedade**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Elsevier, 2010.

ZAMPOUNIS, V. Olive Oil in World Market. *In*: D., B. (Ed.). . **Olive Oil: Chemistry and Technology**. 2^a ed. Champaign, IL: AOCS Press, 2006. p. 21–39.

APÊNDICE 1. DETALHAMENTO DA MODELAGEM MATEMÁTICA.

Nomenclatura

A	Área de secção transversal da coluna (cm^2)	Q	vazão volumétrica (cm^3/s)
a_p	área interfacial da partícula (cm^{-1})	Re	Nº de Reynolds (adimensional)
C	fração mássica de óleo na miscela da região bulk (g_{oleo}/g_{misc})	Sc	Nº de Schmidt (adimensional)
C_p	fração mássica de óleo na miscela da região poro (g_{oleo}/g_{misc})	Sh	Nº de Sherwood (adimensional)
D	diâmetro da coluna (cm)	t	tempo (s)
d_p	diâmetro da partícula (cm)	V	Volume (cm^3)
D_{ab}	coeficiente de difusão na miscela da região bulk (cm^2/s)	v_s	velocidade superficial da fase convectiva (cm/s)
k_e	constante de equilíbrio ($g_{oleo}/g_{solido})/(g_{oleo}/g_{misc})$	Letras Gregas	
k_f	coeficiente de transferência de massa na região bulk ($\frac{g_{oleo}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (g_{oleo}/g_{misc})}$)	ε_b	porosidade do leito (adimensional)
k_n	coeficiente de transferência de massa na região poro ($\frac{g_{oleo}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (g_{oleo}/g_{misc})}$)	ε_p	porosidade da partícula (adimensional)
k_s	coeficiente de transferência de massa na região sólido ($\frac{g_{oleo}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (g_{oleo}/g_{solido})}$)	Δt	passo no tempo (s)
L	comprimento do leito (cm)	Δx	passo no espaço (cm)
M	Massa de óleo (g)	ρ	densidade (g/cm^3)
N	fração mássica de óleo na região sólida (g_{oleo}/g_{solido})	μ	viscosidade ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$)
N^*	fração mássica de equilíbrio de óleo na superfície interna da região sólida (g_{oleo}/g_{solido})	Índices	
N_0	fração mássica de óleo da região sólida no tempo inicial	$alim$	alimentação da coluna
n_p	número de partículas	i	passos na posição
n_t	número de passos escolhidos no tempo	m	passos no tempo
n_x	número de seções escolhidas do leito ou passos escolhidos no espaço	fe	frente de enchimento
		re	recebida

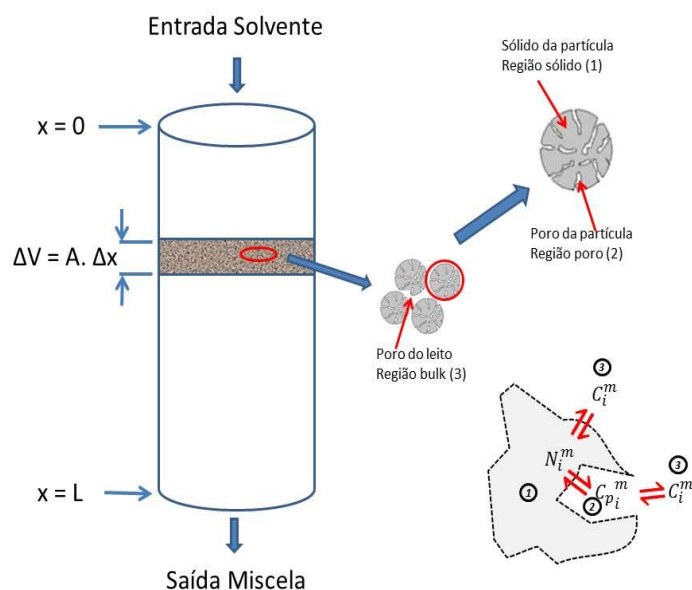


Figura A1.1. Esquema representativo do leito fixo com as suas regiões e destaque da partícula sólida e dos caminhos de transferência de massa.

1- Para um volume de controle ΔV tem-se as seguintes relações para os volumes das diferentes regiões (bulk, poro, solido):

$$\Delta V_{leito} = \Delta V_{particula} + \Delta V_{bulk}$$

$$\Delta V_{particula} = \Delta V_{solido} + \Delta V_{poro}$$

$$\text{Porosidade do leito: } \varepsilon_b = \frac{\Delta V_{bulk}}{\Delta V_{leito}} \quad \text{e} \quad 1 - \varepsilon_b = \frac{\Delta V_{particula}}{\Delta V_{leito}}$$

$$\text{Porosidade da partícula: } \varepsilon_p = \frac{\Delta V_{poro}}{\Delta V_{particula}} \quad \text{e} \quad 1 - \varepsilon_p = \frac{\Delta V_{solido}}{\Delta V_{particula}}$$

Conclui-se que:

$$\Delta V_{poro} = (1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta V_{leito} ; \Delta V_{solido} = (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot \Delta V_{leito} ; \Delta V_{bulk} = \varepsilon_b \cdot \Delta V_{leito}$$

2- Determinação da área específica interfacial da partícula:

$$a_p = \frac{\text{área das partículas}}{\Delta V_{leito}} [=] \frac{m^2}{m^3} = m^{-1}$$

$$\text{área das partículas} = n_p \cdot \pi \cdot d_p^2 ; \quad \Delta V_{leito} = \frac{\Delta V_{particulas}}{(1 - \varepsilon_b)} = \frac{n_p \cdot \pi \cdot d_p^3}{6 \cdot (1 - \varepsilon_b)}$$

$$\text{Assim: } a_p = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_b)}{d_p} [=] m^{-1}$$

A área específica interfacial da partícula (a_p) por sua vez se divide proporcionalmente em duas áreas, sendo uma relativa à região sólido e outra a região poro.

$$\Delta V_{leito} = \Delta V_{solido} + \Delta V_{poro} + \Delta V_{bulk}$$

$$\frac{\Delta V_{leito}}{\Delta V_{particula}} = \frac{\Delta V_{solido}}{\Delta V_{particula}} + \frac{\Delta V_{poro}}{\Delta V_{particula}} + \frac{\Delta V_{bulk}}{\Delta V_{particula}}$$

$$\frac{1}{1 - \varepsilon_b} = 1 - \varepsilon_p + \varepsilon_p + \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b}$$

$$\frac{a_p}{1 - \varepsilon_b} = a_p \cdot (1 - \varepsilon_p) + a_p \cdot \varepsilon_p + a_p \cdot \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b}$$

A partir da equação acima se propõe que as áreas da região sólida e do poro podem ser estimadas com base nos dois primeiros termos do lado direito desta equação, ou seja:

$$\text{área específica interfacial da região sólido: } a_1 = a_p \cdot (1 - \varepsilon_p)$$

$$\text{área específica interfacial da região poro: } a_2 = a_p \cdot \varepsilon_p$$

A área específica interfacial da região poro depende das dimensões e formato dos poros. Já no caso da área da região sólida em contato direto com o *bulk* é necessário descontar da área de toda a partícula aquela parte referente à abertura dos poros. Na ausência de informação sobre a geometria e abertura dos poros, sugere-se que a área específica total das partículas seria resultado das contribuições do poro e do sólido ponderados pelas suas respectivas participações na porosidade da partícula, como indicam as expressões para a_1 e a_2 . A hipótese assumida é, assim, a mais simples possível e se baseia na informação normalmente disponível. Soluções alternativas exigiriam ou um conhecimento mais detalhado da geometria e abertura dos poros ou a consideração de algum parâmetro adicional da partícula, como, por exemplo, a tortuosidade média dos poros. De toda forma, no caso específico das partículas sendo consideradas no presente trabalho, ou estas informações adicionais não estão disponíveis (soja) ou, se forem determinadas, deverão ter pouco efeito em função da baixa porosidade das partículas (castanha-do-brasil).

- 3- Derivação das equações de balanço de massa em cada uma das regiões considerando um volume de controle ΔV .

3.1. Variações da massa em cada região

Considerações do modelo:

- ✓ o leito é composto por partículas com propriedades geométricas constantes e uniformes, quais sejam, porosidade do leito (ε_b), área específica interfacial da partícula (a_p), diâmetro da partícula (d_p) e porosidade da partícula (ε_p), as quais não se alteram em função do processo de transferência de massa;
- ✓ o volume na região sólida preenchido por óleo é ocupado por solvente no momento de sua extração. A proximidade das densidades do óleo e do solvente permite, assim, considerar a constância da densidade absoluta da região sólida ao longo de todo o processo de extração;

a) Na região sólido:

$$\frac{\partial m_{sólido}}{\partial t} = \rho_{sólido} \cdot \Delta V_{sólido} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = \rho_{sólido} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) \quad \text{eq.A1.1}$$

Análise dimensional: $\frac{g_{sólido}}{\text{cm}^3_{sólido}} \cdot \text{cm}^3_{sólido} \cdot \frac{g_{óleo}/g_{sólido}}{s} = \frac{g_{óleo}}{s}$

b) Nas regiões poro e bulk:

$$\frac{\partial m_{poro}}{\partial t} = \rho_{poro} \cdot \Delta V_{poro} \cdot \left(\frac{\partial Cp}{\partial t} \right) = \rho_{poro} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{\partial Cp}{\partial t} \right) \quad \text{eq.A1.2}$$

$$\frac{\partial m_{bulk}}{\partial t} = \rho_{bulk} \cdot \Delta V_{bulk} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = \rho_{bulk} \cdot \varepsilon_b \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) \quad \text{eq.A1.3}$$

Análise dimensional: $\frac{g_{miscela}}{\text{cm}^3_{miscela}} \cdot \text{cm}^3_{miscela} \cdot \frac{g_{óleo}/g_{miscela}}{s} = \frac{g_{óleo}}{s}$

3.2. Entradas e Saídas:

a) Do sólido para o poro:

$$k_n \cdot a_2 \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) = k_n \cdot a_p \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) \quad \text{eq.A1.4}$$

Análise dimensional: $\frac{g_{óleo}}{\text{cm}^2_{TM} \cdot s \cdot \left(\frac{g_{óleo}}{g_{misc}} \right)} \cdot \frac{\text{cm}^2_{TM}}{\text{cm}^3_{leito}} \cdot \text{cm}^3_{leito} \cdot \left(\frac{g_{óleo}}{g_{misc}} \right) = \frac{g_{óleo}}{s}$

b) Do sólido para o bulk:

$$k_f \cdot a_1 \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C \right) = k_f \cdot a_p \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C \right) \quad \text{eq.A1.5}$$

$$\text{Análise dimensional: } \frac{g_{oleo}}{\text{cm}_{\text{TM}}^2 \cdot \text{s} \cdot \left(\frac{g_{oleo}}{g_{misc}} \right)} \cdot \frac{\text{cm}_{\text{TM}}^2}{\text{cm}_{\text{leito}}^3} \cdot \text{cm}_{\text{leito}}^3 \cdot \left(\frac{g_{oleo}}{g_{misc}} \right) = \frac{g_{oleo}}{\text{s}}$$

c) Do poro para o bulk:

$$k_f \cdot a_2 \cdot \Delta V_{leito} \cdot (C_p - C) = k_f \cdot a_p \cdot \varepsilon_p \cdot V_{leito} \cdot (C_p - C) \quad \text{eq.A1.6}$$

$$\text{Análise dimensional: } \frac{g_{oleo}}{\text{cm}_{\text{TM}}^2 \cdot \text{s} \cdot \left(\frac{g_{oleo}}{g_{misc}} \right)} \cdot \frac{\text{cm}_{\text{TM}}^2}{\text{cm}_{\text{leito}}^3} \cdot \text{cm}_{\text{leito}}^3 \cdot \left(\frac{g_{oleo}}{g_{misc}} \right) = \frac{g_{oleo}}{\text{s}}$$

Note que nas análises dimensionais imediatamente anteriores não foram considerados os termos ε_p e $(1 - \varepsilon_p)$. Isto se deve ao fato de que o presente modelo se baseia na suposição que tais termos são empregados nestas 3 últimas equações exclusivamente como fatores de ponderação no cálculo das áreas por unidade de volume de leite referentes às trajetórias possíveis de transferência de massa. De fato, dada a lógica do modelo que assume a existência de dois caminhos para a transferência de massa, uma diretamente do sólido para o *bulk* e outra, indiretamente, via poros, é necessário postular alguma hipótese sobre a forma na qual a área específica total se divide entre as duas trajetórias possíveis de transferência.

d) Do sólido como um todo:

$$\frac{\partial m_{solido}}{\partial t} = \rho_{solido} \cdot \Delta V_{solido} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = -k_s \cdot a_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot (N - N^*)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = - \frac{k_s \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)} \cdot (N - N^*) \quad \text{eq.A1.7}$$

$$\text{Análise dimensional: } \frac{g_{oleo}}{\text{cm}_{\text{TM}}^2 \cdot \text{s} \cdot \left(\frac{g_{oleo}}{g_{solido}} \right)} \cdot \frac{\text{cm}_{\text{TM}}^2}{\text{cm}_{\text{leito}}^3} \cdot \frac{\text{cm}_{\text{solido}}^3}{g_{solido}} \cdot \frac{\text{cm}_{\text{leito}}^3}{\text{cm}_{\text{solido}}^3} \cdot \left(\frac{g_{oleo}}{g_{solido}} \right) = \frac{g_{oleo}}{\text{s}}$$

e) Dispersão axial da região bulk

$$-D_{ab} \cdot \rho_{bulk} \cdot A \cdot \varepsilon_b \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x + D_{ab} \cdot \rho_{bulk} \cdot A \cdot \varepsilon_b \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x}$$

Utilizando a série de Taylor truncada no segundo termo obtém-se:

$$D_{ab} \cdot \rho_{bulk} \cdot A \cdot \varepsilon_b \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} = D_{ab} \cdot \rho_{bulk} \cdot A \cdot \varepsilon_b \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x + D_{ab} \cdot \rho_{bulk} \cdot A \cdot \varepsilon_b \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \cdot \Delta x$$

Desta forma o termo da dispersão axial torna-se:

$$D_{ab} \cdot \rho_{bulk} \cdot \Delta V_{leito} \cdot \varepsilon_b \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{eq.A1.8}$$

3.3. Análise da variação de massa de óleo para cada região

$$\Delta m_{região} = \text{Entrada} - \text{Saídas}$$

a) região sólida: equações A1.1, A1.4 e A1.5

$$\rho_{sólido} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = -k_n \cdot a_p \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) - k_f \cdot a_p \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C \right)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = -\frac{k_n \cdot a_p}{\rho_{sólido}} \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) - \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{sólido}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C \right) \quad \text{eq.A1.9A}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = -\frac{a_p}{\rho_{sólido}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) + k_f \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C \right) \right] \quad \text{eq.A1.9B}$$

b) região sólida: equações A1.1 e A1.7

$$\rho_{sólido} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = -k_s \cdot a_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot (N - N^*)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = \frac{-k_s \cdot a_p}{\rho_{sólido}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)} \cdot (N - N^*) \quad \text{eq.A1.10}$$

c) região poro: equações A1.2, A1.4 e A1.6

$$\rho_{poro} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{\partial C_p}{\partial t} \right) = k_n \cdot a_p \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) - k_f \cdot a_p \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot (C_p - C)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial t} \right) = \frac{k_n \cdot a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) - \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot (C_p - C)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial t} \right) = \frac{a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p \right) - k_f \cdot (C_p - C) \right] \quad \text{eq.A1.11}$$

d) região bulk: equações A1.3, A1.5, A1.6 e A1.8

$$\rho_{bulk} \cdot \varepsilon_b \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = k_f \cdot a_p \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot \Delta V_{leito} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C \right) + k_f \cdot a_p \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta V_{leito} \cdot (C_p - C) +$$

$$D_{ab} \cdot \rho_{bulk} \cdot \Delta V_{leito} \cdot \varepsilon_b \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_b} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C\right) + \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_b} \cdot (C_p - C) + D_{ab} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_b} \cdot \left[(1-\varepsilon_p) \left(\frac{N^*}{k_e} - C\right) + \varepsilon_p \cdot (C_p - C)\right] + D_{ab} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{eq.A1.12}$$

Para cálculo de N^* igualam-se as eq.A1.7 e A1.9A e isola-se N^*

$$-\frac{k_s \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b) \cdot (1-\varepsilon_p)} \cdot (N - N^*) = -\frac{k_n \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_b) \cdot (1-\varepsilon_p)} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C_p\right) - \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b)} \cdot \left(\frac{N^*}{k_e} - C\right)$$

Isolando N^* obtem-se:

$$N^* = \frac{\frac{k_s \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b) \cdot (1-\varepsilon_p)} \cdot N + \frac{k_n \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_b) \cdot (1-\varepsilon_p)} \cdot C_p + \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b)} \cdot C}{\frac{k_s \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b) \cdot (1-\varepsilon_p)} + \frac{k_n \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_b) \cdot (1-\varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b)} \cdot \frac{1}{k_e}}$$

$$N^* = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} \cdot N + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot C_p + k_f \cdot C}{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}} \quad \text{eq.A1.13}$$

Utilizando a discretização das equações para a resolução numérica obtém-se:

Da eq.A1.9B:

$$\left(\frac{N_i^{m+1} - N_i^m}{\Delta t}\right) = -\frac{a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{p_i}^m\right) + k_f \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{i-1}^m\right)\right]$$

$$N_i^{m+1} = N_i^m - \Delta t \cdot \frac{a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{p_i}^m\right) + k_f \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{i-1}^m\right)\right] \quad \text{eq.A1.14}$$

Da eq.A1.11:

$$\left(\frac{C_{p_i}^{m+1} - C_{p_i}^m}{\Delta t}\right) = \frac{a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{p_i}^m\right) - k_f \cdot (C_{p_i}^m - C_{i-1}^m)\right]$$

$$C_{p_i}^{m+1} = C_{p_i}^m + \Delta t \cdot \frac{a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{p_i}^m\right) - k_f \cdot (C_{p_i}^m - C_{i-1}^m)\right] \quad \text{eq.A1.15}$$

Da eq.A1.12:

$$\left(\frac{C_i^{m+1} - C_{i-1}^m}{\Delta t}\right) = \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_b} \cdot \left[(1-\varepsilon_p) \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{i-1}^m\right) + \varepsilon_p \cdot (C_{p_i}^m - C_{i-1}^m)\right] + D_{ab} \cdot \frac{C_{i-1}^m - 2 \cdot C_i^m + C_{i+1}^m}{\Delta x^2}$$

$$C_i^{m+1} = C_{i-1}^m + \Delta t \cdot \left\{ \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_b} \cdot \left[(1 - \varepsilon_p) \cdot \left(\frac{N_i^{*m}}{k_e} - C_{i-1}^m \right) + \varepsilon_p \cdot (C_{p_i}^m - C_{i-1}^m) \right] + D_{ab} \cdot \frac{C_{i-1}^m - 2 \cdot C_i^m + C_{i+1}^m}{\Delta x^2} \right\} \quad \text{eq.A1.16}$$

Da eq.A1.13:

$$N_i^{*m} = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} \cdot N_i^m + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot C_{p_i}^m + k_f \cdot C_i^m}{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}} \quad \text{eq.A1.17}$$

No modelo proposto o coeficiente de transferência de massa da região sólida k_s é o parâmetro de ajuste aos dados experimentais.

APÊNDICE 2. PREENCHIMENTO DA MALHA DISCRETIZADA.

Para a resolução numérica das equações diferenciais utilizou-se o Método Numérico das Diferenças Finitas, que se baseia na discretização do contínuo, representado na Figura A2.1, e na aproximação de derivadas por diferenças finitas, tornando o problema “finito”. A fórmula de aproximação obtém-se da série de Taylor da função derivada, desprezando-se o termo de erro. O mérito da série de Taylor é permitir que se obtenha várias informações sobre a função na sua vizinhança.

O modelo proposto apresenta equações nas quais as variáveis de fração mássica são dependentes de outras duas variáveis do sistema, quais sejam, o tempo de processo e a posição física axial no interior da coluna. Dessa forma, não são consideradas variações de concentração nas dimensões radial ou angular da coluna cilíndrica em que ocorrerá o processo de extração. As equações diferenciais que envolvem a variação do perfil de concentração ao longo do tempo são de primeira ordem, enquanto as equações diferenciais espaciais envolvem também derivadas de segunda ordem. Para a resolução numérica do problema, cria-se uma malha de valores de frações mássicas, que pode ser entendida como uma matriz na qual as diversas linhas se referem aos passos discretizados no tempo, enquanto as colunas são referentes à discretização axial no espaço. Consequentemente, a dimensão da malha de resolução será dada pelo número de passos escolhidos no tempo (n_t) versus o número de passos escolhidos no espaço (n_x), de forma a resultar em uma matriz de dimensões $n_t \times n_x$.

Variáveis indexadas		C_1^m	C_{p1}^m	N_1^m	C_2^m	C_{p2}^m	N_2^m	...			$C_{(n_x-1)}^m$	$C_{p(n_x-1)}^m$	$N_{(n_x-1)}^m$	$C_{n_x}^m$	$C_{p_{n_x}}^m$	$N_{n_x}^m$
Posição discretizada (i)		i = 1			i = 2			...			i = n_x-1			i = n_x		
Tempo discretizado (m)																
Index	tempo (s)															
m = 0	0															
m = 1	1 × Δt															
m = 2	2 × Δt															
m = 3	3 × Δt															
...																
m = n _i -1	(n-1) × Δt															
m = n _t	n _t × Δt															

Figura A2.1. Representação da malha numérica discretizada antes de seu preenchimento iterativo.

A resolução numérica consiste no preenchimento sequencial desta malha, sendo a ordem de preenchimento determinada pelas condições de contorno e inicial obtidas a partir do entendimento físico do problema. A fim de maximizar o preenchimento da malha, optou-se pela definição de um volume de controle móvel durante a formulação matemática das equações de transferência de massa em cada fase. Este referencial móvel é definido como a massa de solução que é transferida entre uma posição discretizada (i) e sua posição subsequente ($i + 1$) após transcorrido exatamente um intervalo de tempo discretizado (Δt). Desta forma, para uma coluna

com n_x divisões, este referencial estará por um tempo Δt em cada uma das i posições, de modo a completar o ciclo após o tempo de enchimento ($\Delta t \times n_x$). Assim, a massa extraída ao final da coluna em cada intervalo de tempo Δt pode ser entendida como a massa que está ocupando a última posição da coluna ($i = n_x$) e, virtualmente, será recolhida na posição ($n_x + 1$).

Uma exemplificação do preenchimento da malha durante a etapa de enchimento está representada nas figuras seguintes, acompanhadas das respectivas equações desenvolvidas no Capítulo 5.

1- Com as condições iniciais

para $t = 0 \rightarrow C_1^0 = C_{p_1}^0 = 0 ; N_i^0 = N_0$

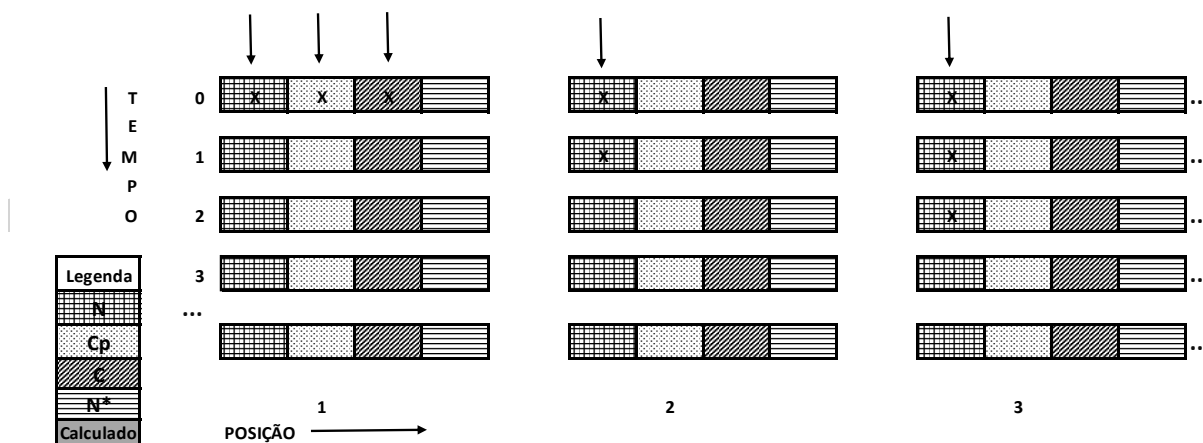


Figura A2.2. Preenchimento da malha discretizada com as condições iniciais.

2- Cálculo de N_1^{*0}

$$N_1^{*0} = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} \cdot N_0}{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p) \cdot k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}}$$

simplicação da Eq. 5.38 para a situação específica da

condição inicial

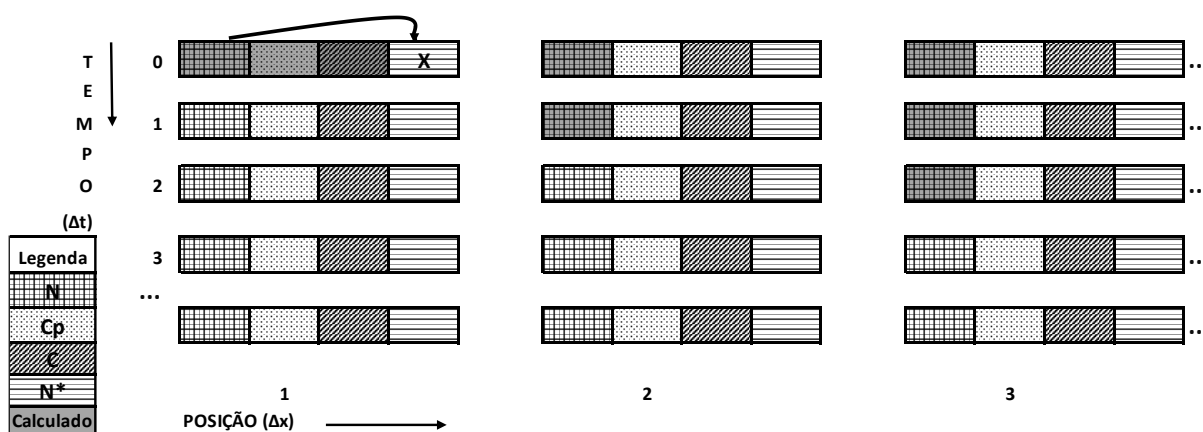


Figura A2.3. Preenchimento de N_1^{*0} .

3- Cálculos de C^{fe1}_1 ; $C_p^{fe1}_1$; N^{fe1}_1

$$C^{fe1}_1 = C_1^0 + \Delta t^{fe} \cdot \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_b} \cdot (1 - \varepsilon_p) \cdot \left(\frac{N_1^{*0}}{k_e} - C_1^0 \right)$$

$$C_p^{fe1}_1 = C_{p1}^0 + \Delta t^{fe} \cdot \frac{a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \left(\frac{N_1^{*0}}{k_e} - C_{p1}^0 \right) \right]$$

$$N^{fe1}_1 = \frac{\frac{N_0 \cdot \rho_{solido} \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)}{n_x} \cdot \frac{C^{fe1}_1 \cdot \rho_{bulk} \cdot V \cdot \varepsilon_b}{n_x} - \frac{C_p^{fe1}_1 \cdot \rho_{poro} \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_p}{n_x}}{\frac{\rho_{solido} \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)}{n_x}}$$

simplificação da Eq. 5.21

para a situação específica da posição 1

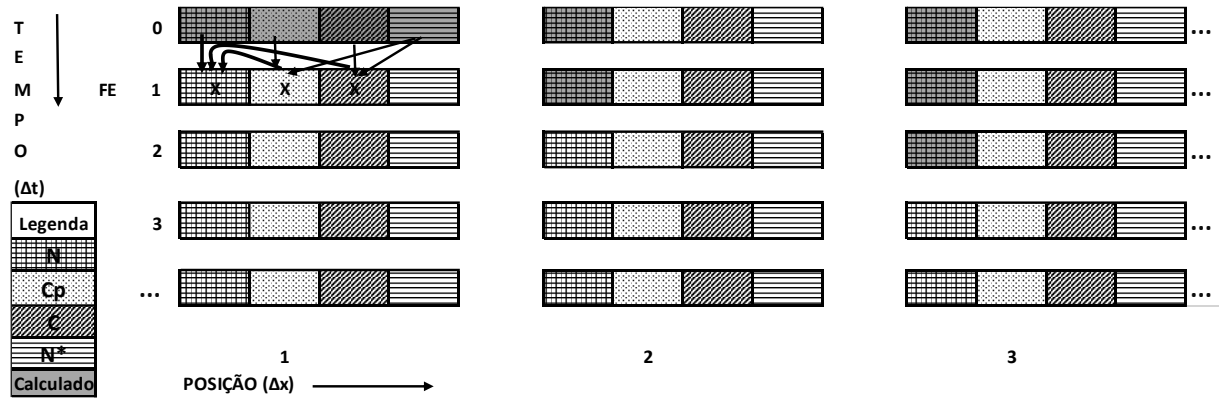


Figura A2.4. Preenchimento da frente de enchimento na posição 1.

4- Cálculo de N^{*1}_1 e N^{*1}_2

$$N^{*fe1}_1 = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot N^{fe1}_1 + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot C_p^{fe1}_1 + k_f \cdot C^{fe1}_1}{k_s \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}} \text{ e } N^{*1}_2 = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot N_0 + k_f \cdot C^{fe1}_1}{k_s \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}}$$

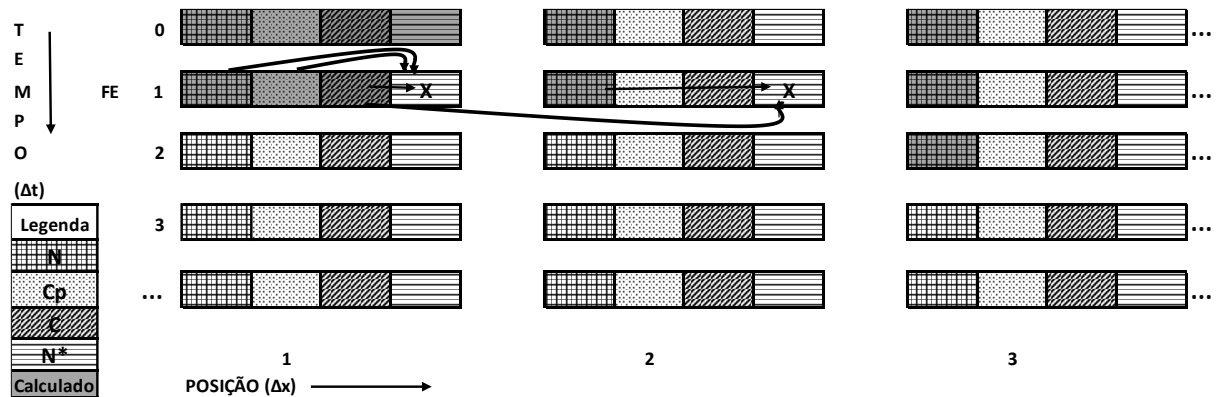


Figura A2.5. Preenchimento de N^{*1}_1 e N^{*1}_2 .

5- A frente de enchimento se desloca para a posição 2. As posições 1 e 2 passam a ser preenchidas simultaneamente, representadas nas Figuras A2.6 e A2.7.

a) Posição 1

$$C_1^2 = C_{alim} + \Delta t \cdot \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_b} \cdot \left[(1 - \varepsilon_p) \cdot \left(\frac{N_1^{*1}}{k_e} - C_{alim} \right) + \varepsilon_p \cdot (C_{p_1}^2 - C_{alim}) \right]$$

$$C_{p_1}^2 = C_{p_1}^1 + \Delta t \cdot \frac{a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \left(\frac{N_1^{*1}}{k_e} - C_{p_1}^1 \right) - k_f \cdot (C_{p_1}^1 - C_{alim}) \right]$$

$$N_1^2 = N_1^1 - \Delta t \cdot \frac{a_p}{\rho_{solido}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)} \cdot \left(\frac{N_1^{*1}}{k_e} - C_{p_1}^1 \right) + k_f \cdot \left(\frac{N_1^{*1}}{k_e} - C_{alim} \right) \right]$$

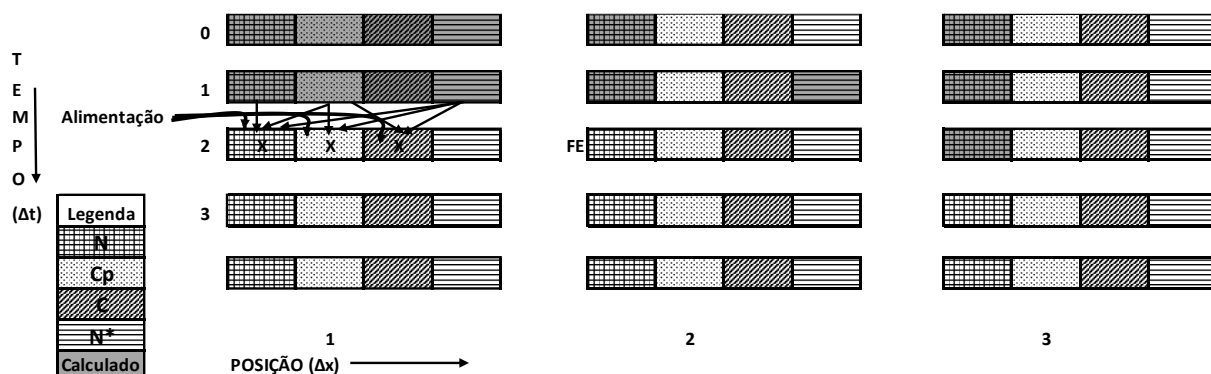


Figura A2.6. Preenchimento posição 1, passo no tempo 2.

b) Frente de enchimento na posição 2

$$C^{fe2}_2 = C_1^1 + \Delta t^{fe} \cdot \frac{k_f \cdot a_p}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_b} \cdot \left[(1 - \varepsilon_p) \cdot \left(\frac{N_2^{*1}}{k_e} - C_1^1 \right) \right]$$

$$C_p^{fe2}_2 = C_{alim} + \Delta t^{fe} \cdot \frac{a_p}{\rho_{poro}} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon_b)} \cdot \left[k_n \cdot \left(\frac{N_2^{*1}}{k_e} - C_{alim} \right) - k_f \cdot (C_{alim} - C_1^1) \right]$$

$$N^{fe2}_2 = \frac{\frac{N_0 \cdot \rho_{solido} \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)}{n_x} - \Delta M_1^2 - \frac{C^{fe2}_2 \cdot \rho_{bulk}^2 \cdot V \cdot \varepsilon_b}{n_x} - \frac{C_p^{fe2}_2 \cdot \rho_{poro}^2 \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_p}{n_x}}{\frac{\rho_{solido} \cdot V \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p)}{n_x}}$$

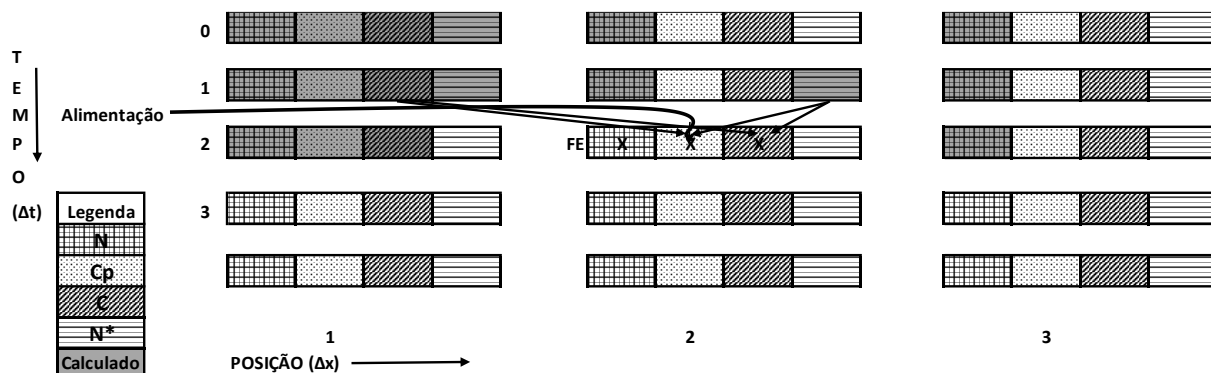


Figura A2.7. Preenchimento da frente de enchimento na posição 2.

c) Cálculo de N_1^{*2} , N_2^{*2} e N_3^{*2}

$$N_1^{*2} = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} \cdot N_1^2 + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot C_{p1}^2 + k_f \cdot C_1^2}{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}}$$

$$N_2^{*fe2} = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} \cdot N_2^{fe2} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot C_{p2}^{fe2} + k_f \cdot C_2^{fe2}}{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}}$$

$$N_3^{*2} = \frac{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} \cdot N_0 + k_f \cdot C_2^{fe2}}{k_s \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon_p)} + k_n \cdot \frac{\varepsilon_p}{(1-\varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{k_e} + k_f \cdot \frac{1}{k_e}}$$

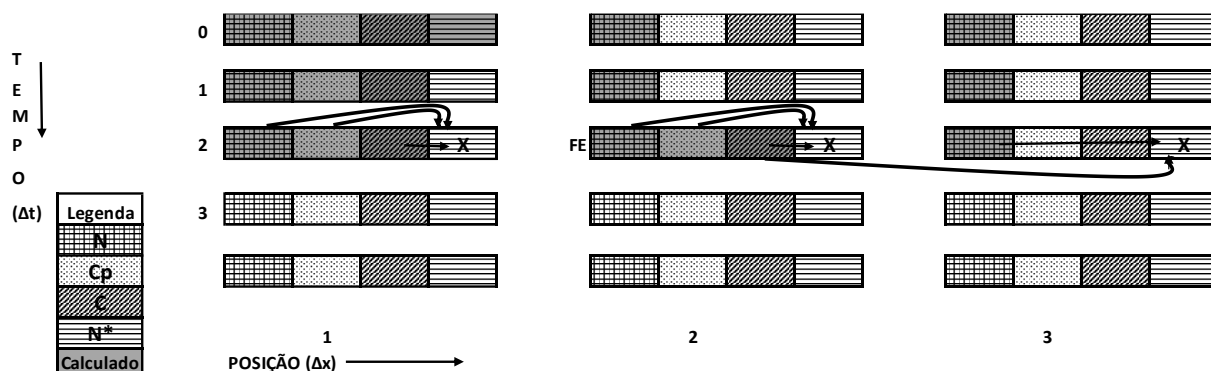


Figura A2.8. Preenchimento de N_1^{*2} ; N_2^{*2} e N_3^{*2} .

6- A frente de enchimento se desloca para a posição 3 e se repete o item 5, sucessivamente até o final da coluna, posição n_x .

7- Terminada a etapa de enchimento toda a malha foi preenchida, com isso, todas as posições da coluna têm suas respectivas concentrações nas três regiões (C , C_p e N) além da concentração na interface sólido-líquido (N^*).

**APÊNDICE 3. DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E
VISCOSIDADE PARA A MISTURA ETANOL ÓLEO DE
CASTANHA-DO-BRASIL A 50, 60 E 70°C.**

A3.1. Dados experimentais para determinação de correlação empírica da densidade para a mistura etanol-óleo de castanha-do-brasil.

Tabela A3.1. Dados experimentais: composição mistura etanol-óleo de castanha-do-brasil e as respectivas densidades

T (°C)	Fração mássica de óleo (w/w)	densidade (g/ml)	Desvio padrão
50	0,00%	0,7621	0,0001
50	3,00%	0,7659	0,0002
50	5,93%	0,7689	0,0001
50	9,00%	0,7719	0,0001
50	11,97%	0,7760	0,0002
50	15,02%	0,7799	0,0001
60	0,00%	0,7529	0,0002
60	3,00%	0,7567	0,0001
60	5,93%	0,7598	0,0001
60	9,00%	0,7628	0,0002
60	11,97%	0,7671	0,0001
60	15,02%	0,7711	0,0002
70	0,00%	0,7434	0,0002
70	3,00%	0,7473	0,0002
70	5,93%	0,7504	0,0001
70	9,00%	0,7535	0,0001
70	11,97%	0,7578	0,0002
70	15,02%	0,7620	0,0003
70	19,91%	0,7685	0,0003

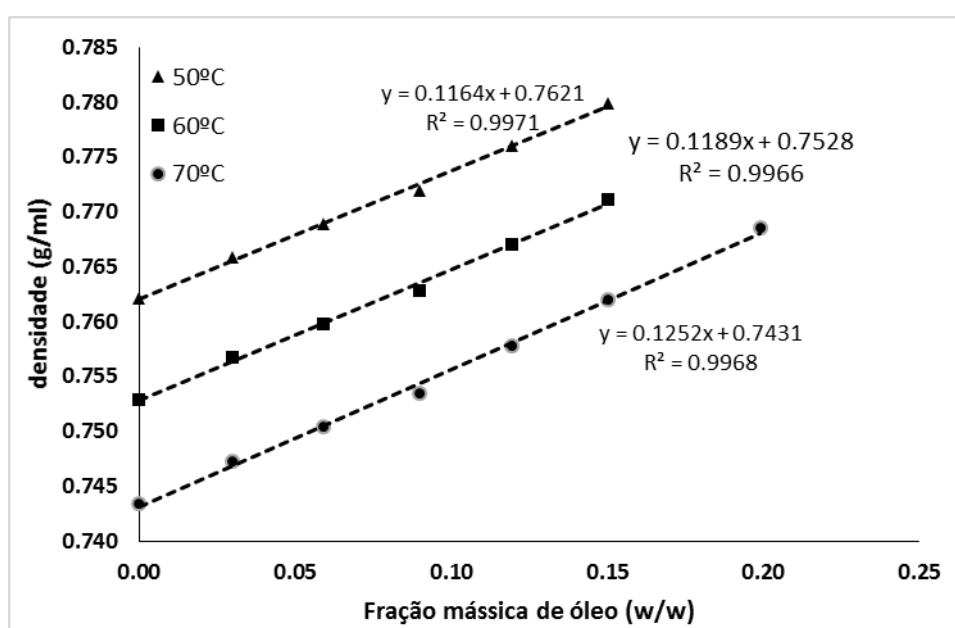


Figura A3.1. Correlações empíricas e coeficientes de correlação (R^2) para determinação da densidade de misturas etanol-óleo de castanha-do-brasil a 50, 60 e 70 °C.

A3.2. Dados experimentais para determinação de correlação empírica da viscosidade para a mistura etanol-óleo de castanha-do-brasil.

Tabela A3.2. Dados experimentais: composição mistura etanol-óleo de castanha-do-brasil e as respectivas viscosidades.

Fração mássica de óleo (w/w)	T (°C)	Experimental			Calculado	
		μ (Pa.s)	μ (g/cm.s)	desvio padrão	μ (g/cm.s)	Desvio Percentual
0,0000	50	7,98E-04	7,98E-03	1,58E-05	7,00E-04	12,31%
0,0000	60	6,57E-04	6,57E-03	1,10E-05	6,00E-04	8,73%
0,0000	70	5,45E-04	5,45E-03	1,24E-05	5,00E-04	8,24%
0,0300	50	8,44E-04	8,44E-03	3,73E-06	7,81E-04	7,47%
0,0300	60	7,06E-04	7,06E-03	1,17E-05	6,70E-04	5,04%
0,0300	70	6,01E-04	6,01E-03	1,87E-05	5,48E-04	8,84%
0,0648	50	9,04E-04	9,04E-03	4,23E-06	8,86E-04	2,03%
0,0648	60	7,85E-04	7,85E-03	4,23E-06	7,62E-04	2,83%
0,0648	70	6,71E-04	6,71E-03	4,23E-06	6,09E-04	9,34%
0,0898	50	9,45E-04	9,45E-03	1,79E-05	9,70E-04	2,67%
0,0898	60	7,68E-04	7,68E-03	2,60E-05	8,36E-04	8,81%
0,0898	70	6,57E-04	6,57E-03	9,96E-06	6,57E-04	0,10%
0,1196	50	1,12E-03	1,12E-02	7,70E-05	1,08E-03	3,12%
0,1196	60	1,01E-03	1,01E-02	3,21E-05	9,34E-04	7,15%
0,1196	70	8,32E-04	8,32E-03	1,97E-05	7,19E-04	13,62%
0,1502	50	1,46E-03	1,46E-02	4,10E-05	1,21E-03	17,18%
0,1502	60	1,14E-03	1,14E-02	1,17E-05	1,05E-03	8,67%
0,1502	70	8,72E-04	8,72E-03	4,17E-06	7,89E-04	9,50%
0,1991	60	1,31E-03	1,31E-02	1,13E-05	1,05E-03	20,39%
0,1991	70	9,79E-04	9,79E-03	1,54E-05	7,89E-04	19,45%

**APÊNDICE 4. DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS
PARA EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO PARA O SISTEMA
CASTANHA-DO-BRASIL E ETANOL A 50, 60 E 70 °C.**

Tabela A4.1. Dados experimentais e calculados para extração em coluna de leito fixo do sistema castanha-do-brasil e etanol a 50 °C.

Tempo (s)	Miscela (g)	Óleo						Água			
		w	DP	m (g)	acum (g)	calc (g)	Δ_{exp}	w	DP	m (g)	acum (g)
20	6,9403	0,1058	6,22E-04	0,7343	0,7343	0,8503	15,81	0,0199	1,19E-03	0,1382	0,1382
40	9,1721	0,1072	4,54E-04	0,9831	1,7174	1,7200	0,15	0,0151	6,20E-04	0,1045	0,2426
60	9,6821	0,1053	1,55E-03	1,0195	2,7369	2,6286	3,96	0,0126	1,24E-05	0,0815	0,3242
80	9,4006	0,1056	6,91E-04	0,9925	3,7293	3,6141	3,09	0,0111	2,67E-04	0,0654	0,3895
100	8,9038	0,1040	3,64E-04	0,9264	4,6557	4,5644	1,96	0,0101	4,28E-05	0,0554	0,4449
120	10,5624	0,1049	2,57E-04	1,1076	5,7634	5,5243	4,15	0,0093	3,02E-05	0,0652	0,5101
140	7,7278	0,1047	2,37E-04	0,8089	6,5723	6,5147	0,88	0,0089	1,36E-04	0,0422	0,5524
160	8,9855	0,1045	5,68E-04	0,9390	7,5113	7,4159	1,27	0,0084	1,30E-04	0,0485	0,6008
180	7,9501	0,1046	2,23E-04	0,8318	8,3430	8,2808	0,75	0,0081	1,30E-04	0,0401	0,6409
200	7,9129	0,1046	3,11E-04	0,8274	9,1705	9,1104	0,66	0,0078	9,35E-05	0,0377	0,6787
220	7,1907	0,1069	3,16E-04	0,7687	9,9392	9,9493	0,10	0,0075	6,81E-05	0,0333	0,7119
240	8,1202	0,1013	2,38E-04	0,8225	10,7617	10,7106	0,47	0,0073	9,50E-05	0,0360	0,7479
260	7,4385	0,0803	1,70E-04	0,5975	11,3591	11,4407	0,72	0,0070	1,36E-05	0,0248	0,7728
280	8,7167	0,0838	1,27E-04	0,7308	12,0899	12,1788	0,74	0,0068	1,34E-05	0,0295	0,8023
300	7,5095	0,0807	4,00E-04	0,6061	12,6961	12,8487	1,20	0,0065	2,74E-05	0,0241	0,8264
320	4,7862	0,0775	2,75E-04	0,3709	13,0669	13,4911	3,25	0,0064	1,91E-06	0,0150	0,8414
340	6,1505	0,0810	3,02E-04	0,4984	13,5653	14,1406	4,24	0,0063	1,33E-05	0,0194	0,8608
360	6,9540	0,0796	6,57E-03	0,5537	14,1191	14,7301	4,33	0,0061	2,29E-05	0,0221	0,8829
420	23,8093	0,0816	2,54E-04	1,9437	16,0628	16,3855	2,01	0,0057	2,23E-05	0,0730	0,9559
480	24,8339	0,0770	1,03E-04	1,9122	17,9750	17,8421	0,74	0,0054	2,88E-05	0,0769	1,0327
540	24,5333	0,0619	4,66E-05	1,5186	19,4936	19,1019	2,01	0,0051	2,30E-05	0,0763	1,1090
600	24,1659	0,0521	8,76E-05	1,2584	20,7520	20,2322	2,51	0,0049	1,45E-05	0,0761	1,1851
660	23,4854	0,0397	1,60E-04	0,9313	21,6833	21,2267	2,11	0,0047	2,71E-05	0,0710	1,2561
720	23,4241	0,0329	1,40E-04	0,7715	22,4548	22,1016	1,57	0,0046	2,09E-05	0,0749	1,3310
780	23,3733	0,0262	1,29E-05	0,6114	23,0662	22,8714	0,84	0,0045	1,14E-05	0,0736	1,4045
840	22,7624	0,0212	1,80E-04	0,4836	23,5498	23,5485	0,01	0,0044	1,97E-05	0,0705	1,4751
Drenado	25,1686	0,0212	1,80E-04	0,5347	24,0846			0,0043	1,97E-05	0,0780	1,5531

Tabela A4.2. Dados experimentais e calculados para extração em coluna de leito fixo do sistema castanha-do-brasil e etanol a 60 °C.

Tempo (s)	Miscela (g)	Óleo						Água			
		w	DP	m (g)	acum (g)	calc (g)	Δ_{exp}	w	DP	m (g)	acum (g)
10	3,9583	0,1533	2,88E-03	0,6068	0,6068	0,6505	7,21	0,0098	2,11E-04	0,0388	0,0388
20	7,4441	0,1503	4,35E-04	1,1189	1,7257	1,3321	22,81	0,0069	1,25E-04	0,0515	0,0903
60	12,3010	0,1416	5,92E-04	1,7414	3,4671	4,1343	19,24	0,0057	6,28E-05	0,0705	0,1607
80	8,7198	0,1399	7,97E-05	1,2200	4,6871	5,5879	19,22	0,0052	2,17E-05	0,0457	0,2065
100	7,7873	0,1410	1,57E-04	1,0982	5,7854	7,0480	21,82	0,0046	1,81E-04	0,0358	0,2423
130	11,2676	0,1432	4,83E-04	1,6132	7,3986	9,1522	23,70	0,0046	1,78E-04	0,0520	0,2942
160	12,1317	0,1426	1,30E-04	1,7305	9,1290	11,1354	21,98	0,0041	5,79E-05	0,0500	0,3443
180	7,7208	0,1419	6,29E-05	1,0955	10,2246	12,3233	20,53	0,0041	1,87E-04	0,0315	0,3758
200	8,1572	0,1408	3,68E-04	1,1485	11,3731	13,4294	18,08	0,0039	9,45E-05	0,0321	0,4079
220	9,1227	0,1386	2,78E-04	1,2648	12,6379	14,4591	14,41	0,0037	2,88E-05	0,0341	0,4419
250	10,7443	0,1353	5,40E-04	1,4534	14,0913	15,8953	12,80	0,0037	5,94E-05	0,0398	0,4817
270	8,6726	0,1310	4,56E-04	1,1364	15,2277	16,7546	10,03	0,0036	2,95E-05	0,0309	0,5126
290	7,7448	0,1243	3,47E-04	0,9623	16,1900	17,5546	8,43	0,0037	5,89E-05	0,0284	0,5410
315	9,1238	0,1147	1,95E-04	1,0469	17,2370	18,4867	7,25	0,0034	8,84E-05	0,0313	0,5723
340	10,9082	0,1053	5,19E-05	1,1483	18,3852	19,3382	5,18	0,0034	1,03E-04	0,0374	0,6097
370	11,9942	0,0948	4,04E-04	1,1370	19,5222	20,2390	3,67	0,0033	5,26E-05	0,0393	0,6490
390	7,9560	0,0869	6,28E-04	0,6914	20,2136	20,7984	2,89	0,0033	8,09E-05	0,0262	0,6752
410	9,1134	0,0820	3,55E-04	0,7471	20,9608	21,3455	1,84	0,0033	3,36E-05	0,0299	0,7050
440	10,7353	0,0748	3,58E-04	0,8029	21,7636	22,0454	1,29	0,0031	3,83E-05	0,0338	0,7388
460	8,0251	0,0691	2,03E-04	0,5542	22,3179	22,4800	0,73	0,0032	5,89E-05	0,0253	0,7641
500	15,5715	0,0589	4,62E-04	0,9179	23,2357	23,2612	0,11	0,0030	3,50E-05	0,0465	0,8107
530	12,2881	0,0476	5,25E-04	0,5845	23,8202	23,7865	0,14	0,0030	3,00E-05	0,0371	0,8477
560	12,0189	0,0387	6,81E-04	0,4655	24,2857	24,2573	0,12	0,0030	4,24E-05	0,0355	0,8832
590	12,2676	0,0319	7,10E-05	0,3911	24,6768	24,6656	0,05	0,0029	3,04E-05	0,0350	0,9182

Continuação Tabela A4.2

620	12,2340	0,0258	1,78E-04	0,3161	24,9929	25,0454	0,21	0,0027	1,38E-05	0,0334	0,9517
650	11,7623	0,0197	3,31E-04	0,2315	25,2243	25,3746	0,60	0,0028	1,85E-05	0,0324	0,9841
680	11,6988	0,0140	8,52E-05	0,1634	25,3877	25,6808	1,15	0,0027	3,60E-05	0,0321	1,0161
710	11,5917	0,0101	1,04E-04	0,1166	25,5044	25,9553	1,77	0,0027	1,32E-05	0,0311	1,0472
740	12,0181	0,0075	4,60E-05	0,0897	25,5941	26,1932	2,34	0,0027	3,51E-05	0,0322	1,0794
770	12,9984	0,0058	1,29E-04	0,0756	25,6697	26,4145	2,90	0,0026	7,94E-06	0,0337	1,1131
800	10,9136	0,0054	1,74E-04	0,0587	25,7284	26,6062	3,41	0,0026	8,13E-06	0,0289	1,1420
830	9,1297	0,0045	2,28E-04	0,0414	25,7698	26,7846	3,94	0,0026	3,51E-05	0,0236	1,1656
870	15,4975	0,0039	1,27E-04	0,0602	25,8300	26,9905	4,49	0,0025	1,34E-05	0,0393	1,2049
910	15,7492	0,0033	9,23E-05	0,0521	25,8821	27,1687	4,97	0,0025	2,09E-05	0,0396	1,2445
940	11,9155	0,0031	1,61E-04	0,0371	25,9193	27,2885	5,28	0,0026	2,09E-05	0,0307	1,2752
970	11,7120	0,0027	5,97E-05	0,0320	25,9513	27,3958	5,57	0,0025	2,55E-05	0,0292	1,3044
1000	11,7843	0,0025	7,59E-05	0,0300	25,9813	27,4888	5,80	0,0025	2,48E-05	0,0294	1,3339
1060	23,5644	0,0022	9,88E-05	0,0527	26,0340	27,6501	6,21	0,0024	3,22E-05	0,0576	1,3914
1120	23,4275	0,0022	1,61E-04	0,0178	26,0518	27,7820	6,64	0,0024	1,48E-05	0,0570	1,4484
1180	23,3135	0,0017	2,22E-04	0,0385	26,0903	27,8861	6,88	0,0025	3,48E-05	0,0572	1,5056
1240	23,5997	0,0016	1,26E-04	0,0367	26,1271	27,9699	7,05	0,0025	1,21E-05	0,0588	1,5644
1300	23,3090	0,0012	2,61E-04	0,0278	26,1549	28,0373	7,20	0,0021	5,94E-04	0,0490	1,6134
1360	24,0658	0,0012	6,07E-05	0,0297	26,1845	28,0924	7,29	0,0024	4,85E-05	0,0588	1,6722
1420	27,6763	0,0010	1,16E-04	0,0284	26,2129	28,1359	7,34	0,0024	4,85E-05	0,0677	1,7399
1480	26,7725	0,0003	2,90E-05	0,0075	26,2204	28,1708	7,44	0,0024	5,03E-05	0,0655	1,8054
1540	24,5357	0,0003	3,12E-05	0,0063	26,2267	28,1989	7,52	0,0025	4,50E-05	0,0616	1,8670
1600	24,4260	0,0010	1,78E-04	0,0079	26,2347	28,2215	7,57	0,0025	1,51E-05	0,0602	1,9272
1660	26,5282	0,0006	1,19E-04	0,0168	26,2515	28,2399	7,57	0,0025	2,00E-05	0,0674	1,9946
1720	24,8716	0,0006	1,19E-04	0,0158	26,2673	28,2544	7,56	0,0025	3,37E-05	0,0623	2,0569
1800	25,6464	0,0006	1,19E-04	0,0163	26,2836	28,2694	7,56	0,0025	3,37E-05	0,0643	2,1212
Drenado	23,5400	0,0006	1,19E-04	0,0149	26,2985			0,0025	3,37E-05	0,0590	2,1802

Tabela A4.3. Dados experimentais e calculados para extração em coluna de leito fixo do sistema castanha-do-brasil e etanol a 70 °C.

Tempo (s)	Miscela (g)	Óleo						Água			
		w	DP	m (g)	acum (g)	calc (g)	Δ_{exp}	w	DP	m (g)	acum (g)
20	7,0662	0,4324	1,11E-03	3,0556	3,0556	4,0385	32,17	0,0110	3,10E-03	0,0775	0,0775
40	9,9824	0,4108	1,95E-04	4,1005	7,1561	7,6587	7,02	0,0061	2,36E-04	0,0613	0,1388
60	10,2985	0,3693	8,75E-04	3,8037	10,9599	11,0818	1,11	0,0053	5,24E-05	0,0545	0,1933
80	8,9419	0,3339	7,45E-04	2,9861	13,9460	13,9453	0,01	0,0056	1,45E-04	0,0498	0,2431
100	9,5480	0,2883	7,55E-04	2,7528	16,6988	16,4360	1,57	0,0054	2,70E-04	0,0519	0,2950
120	9,7493	0,2404	1,08E-03	2,3436	19,0424	18,6646	1,98	0,0061	8,45E-05	0,0598	0,3548
140	8,7474	0,2036	5,96E-04	1,7812	20,8236	20,4250	1,91	0,0054	4,58E-04	0,0475	0,4023
160	8,5384	0,1623	1,05E-04	1,3857	22,2093	21,9531	1,15	0,0057	1,77E-04	0,0491	0,4514
180	7,2769	0,1344	2,30E-04	0,9780	23,1872	23,1553	0,14	0,0063	1,77E-04	0,0455	0,4969
200	9,0949	0,1064	3,96E-04	0,9674	24,1547	24,1535	0,00	0,0058	2,36E-04	0,0528	0,5496
220	8,6225	0,0852	3,17E-04	0,7344	24,8891	25,0198	0,53	0,0058	3,01E-04	0,0501	0,5997
240	8,5895	0,0672	2,02E-04	0,5773	25,4664	25,7018	0,92	0,0052	2,19E-04	0,0445	0,6442
300	23,7822	0,0419	1,13E-04	0,9973	26,4637	27,1480	2,59	0,0048	1,23E-04	0,1153	0,7595
360	29,0015	0,0218	1,48E-04	0,6316	27,0953	27,9703	3,23	0,0041	3,48E-05	0,1199	0,8794
420	25,9922	0,0125	4,10E-05	0,3238	27,4190	28,4438	3,74	0,0039	7,01E-06	0,1008	0,9802
480	26,0254	0,0081	1,29E-04	0,2119	27,6309	28,7077	3,90	0,0037	3,76E-05	0,0968	1,0770
540	24,7446	0,0060	3,30E-05	0,1475	27,7785	28,8580	3,89	0,0036	1,60E-05	0,0887	1,1657
600	27,0724	0,0043	3,68E-05	0,1157	27,8942	28,9435	3,76	0,0023	1,97E-03	0,0626	1,2284
660	26,3041	0,0033	2,35E-04	0,0863	27,9805	28,9922	3,62	0,0034	6,26E-05	0,0898	1,3181
720	26,0302	0,0027	2,00E-04	0,0714	28,0519	29,0200	3,45	0,0033	2,95E-05	0,0869	1,4050
Drenado	26,0080	0,0040	6,73E-05	0,1029	28,1548			0,0033	2,95E-05	0,0868	1,4918

Memorial do Período de Doutorado

Ingressei no curso de doutorado do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos em março de 2013, sendo que meu afastamento da Universidade Federal de Mato Grosso se iniciou em maio do mesmo ano. Cursei as seguintes disciplinas: TP132 – Métodos Matemáticos na Engenharia de Alimentos; TP188 Tópicos Especiais sobre Lipídios; TP333 Planejamento Experimental e Otimização de Processos; TP159- Tópicos Especiais em Engenharia de Alimentos; TP199, totalizando 13 créditos. Além disso participou no Programa de Estágio Docente como voluntário. Co-orientei a discente de graduação Jessica Ribeiro do curso Engenharia de Alimentos, durante a sua iniciação científica. Durante o período de doutorado publicou trabalhos em períodos internacionais e em anais de congressos nacionais e internacionais. Os trabalhos publicados estão listados a seguir.

Capítulos de livros:

Sampaio Neto, O.Z.; Figueiredo, J.M.; Rabelo, O.S.; Hazama, C.K.; Kibuuka, G.K.; Priante, J.C.R.; Muller, C.; Priante Filho, N. **A incubação em Economia Solidária e o Sistema Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional**, in Addor, F. (org), Incubadoras Tecnológicas de Economia Solidária: concepção, metodologia, prática e avaliação, Editora da UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2018. (no prelo)

Artigos completos publicados em periódicos:

Priante Filho, N.; Sampaio Neto, O.Z.; Bachiega, J.C.; Girard, P.; Ioris, A.A.R.; Arakaki, A.H.; Aristimuño, A.D.; Saint-Charles, J. Community with practices coordinated by corporate researchers for promoting development compatible with the regional climate – ¡Adaptation!. **Inclusão Social**, v. 6, p.60-69, 2013.

SAMPAIO NETO, O. Z.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil. **The Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 866–875, 2018.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

Reuben, L.M.S.; Sampaio Neto, O.Z.; **Environmental education in the development of agroforests in Mato Grosso: initiatives of Grupo Semente [seed group]**, in 6th International Conference on Environmental Education and Sustainability: “Best of Both Worlds”, Bertioga, Brazil. 2014.

Sampaio Neto, O.Z.; Batista E.A.C.; Meirelles A.J.A., **Equilíbrio líquido-líquido para sistemas óleo de castanha do brasil, etanol e água**, in XI Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages and V Simposio de Engenharia e Ciencia de Alimentos, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil. 2016

Priante Filho, N.; Sampaio Neto, O.Z.; Priante, J.C.R., **Pesquisador Cooperado – uso de si na busca de negócios de impacto social**, in 25º Semiedu: Educação, Diversidades Culturais, Sujeitos e Saberes, Cuiabá, Brasil. 2017.

Resumos publicados em anais de congressos:

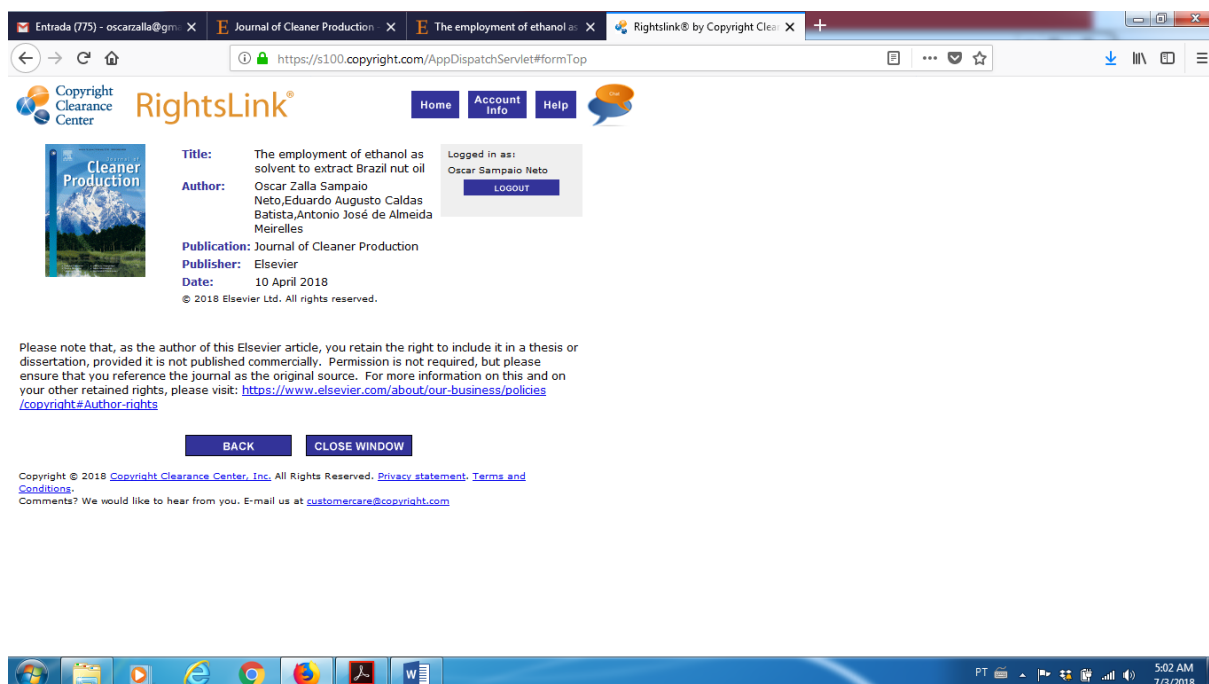
Ribeiro, J.; Batista, E. A. C.; Sampaio Neto, O.Z., **Determinação de parâmetros de transferência de massa da extração de óleo vegetal da biodiversidade brasileira com etanol**, in XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, Brasil. 2015.

Sampaio Neto, O.Z.; Batista E.A.C.; Meirelles A.J.A.; Sampaio K. **Brazil nut oil ethanolic extraction: solid-liquid equilibrium data**, in 14th Euro Fed Lipid Congress: Oils, Fats and Lipids: Innovative Approaches Towards a Sustainable Future, Ghent, Belgium. 2016

Sampaio Neto, O.Z.; Silva, A.C.; Batista E.A.C.; Meirelles A.J.A. **Mathematical modeling of a packed bed column for vegetable oil extraction with biosolvents**, in Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference 2017, Campos do Jordão, Brazil. 2017

ANEXOS

Permissão para uso do artigo correspondente ao capítulo 3



The screenshot shows a web browser window with multiple tabs. The active tab is 'Rightslink® by Copyright Clear...'. The address bar shows the URL 'https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet#formTop'. The page header includes the 'Copyright Clearance Center' logo and the 'RightsLink®' logo, with navigation links for 'Home', 'Account Info', and 'Help'. A 'Logout' button is also visible.

The main content area displays the following information:

- Title:** The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil
- Author:** Oscar Zalla Sampaio Neto, Eduardo Augusto Caldas Batista, Antonio José de Almeida Meirelles
- Publication:** Journal of Cleaner Production
- Publisher:** Elsevier
- Date:** 10 April 2018

Below this information, a notice states: 'Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>'. At the bottom of the notice are 'BACK' and 'CLOSE WINDOW' buttons.

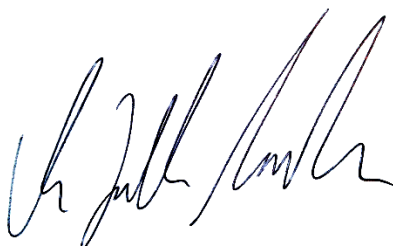
The footer of the page contains copyright information: 'Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. Privacy statement Terms and Conditions.' and an email address: 'Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer-care@copyright.com'.

The Windows taskbar at the bottom shows the system clock as 5:02 AM on 7/3/2018, along with various system icons and open applications.

DECLARAÇÃO

As cópias dos documentos de minha autoria ou de minha coautoria, já publicados ou submetidos para publicação em revistas científicas ou em anais de congressos sujeitos a arbitragem, que constam da minha Tese de Doutorado, intitulada “**EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS EM COLUNA DE LEITO FIXO: EQUILÍBRIO, CINÉTICA, MODELAGEM E SIMULAÇÃO**” não infringem os dispositivos da Lei nº 9610/98, nem o direito autoral de qualquer editora,

Campinas, 01 de julho de 2018

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Oscar Zalla Sampaio Neto', is centered on the page.

Oscar Zalla Sampaio Neto RG nº 10.593.002-7 SSP/SP